

UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**Novos materiais nanotubulares modificados para degradação  
fotocatalítica de PPCPs**

Joel Mário Canhoto Cardoso

**Mestrado em Química**  
**Especialização em Química**

Dissertação orientada por  
Doutora Olinda Coelho Monteiro

[2016]



# AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria agradecer à minha orientadora, Doutora Olinda Coelho Monteiro, por tão pacientemente me ter orientado e guiado nesta jornada, transmitindo calma nos momentos mais atribulados e trabalhosos. Agradeço a forma assertiva com a qual ela me orientou neste trabalho.

Deixo também um grande agradecimento à Doutora Virgínia Ferreira, por me ter auxiliado nas medições das áreas específicas dos materiais em estudo sem as quais, não seria possível tirar conclusões tão valiosas acerca do objeto de estudo deste trabalho.

Gostava também de deixar uma grande palavra de apreço à Mestre Beatriz Barrocas e ao Jorge Diniz Fernandes, por me terem acolhido no laboratório e por me terem ajudado a melhor organizar o meu trabalho no laboratório, não só no início, como em todo o processo. Sem eles a minha passagem por este grupo seria aborrecida.

Agradeço aos meus colegas, docentes e investigadores do grupo de eletroquímica interfacial, a quem eu tenho uma grande estima, por tão bem me terem recebido no grupo e por terem contribuindo para o ótimo ambiente que experienciei neste grupo.

Agradeço também à técnica Ana Rocha, por ter ido além da sua obrigação e me ter ajudado a melhor compreender os processos e técnicas usadas neste trabalho, nomeadamente a difração de raios-X e a espectroscopia de absorção atômica.

Deixo também uma palavra aos meus colegas e amigos, nomeadamente à Soraia Bronze, Inês Genro Pereira, Gonçalo Carvalho, Agnieszka Paszkowska e Karolina Szymanek, por contribuírem para a minha preparação para o futuro, antes e depois da apresentação deste trabalho.

Finalmente, agradeço à minha família, principalmente à minha irmã, Débora Cardoso, por terem contribuído grandemente para o meu sucesso académico.

Um grande bem-haja a todos.





# RESUMO

Nos últimos anos, o consumo de PPCPs onde se incluem, antibióticos, estimulantes, disruptores endócrinos, suplementos alimentares, entre outros, tem vindo a aumentar. Em consequência, a libertação destes compostos para o ambiente tem aumentado rapidamente e com estes os fenómenos nefastos a eles associados tais como o aparecimento de bactérias multirresistentes e o aumento de algumas doenças endócrinas. Vários métodos para a remoção de PPCPs já foram propostos porém, uma solução definitiva está ainda longe de ser alcançada.

A aplicação de semicondutores nanocristalinos como fotocatalisadores na degradação destes compostos tem gerado interesse, dadas as suas propriedades físico-químicas. O óxido de titânio tem sido o semiconductor mais usado para a remoção de um grande número de poluentes orgânicos de sistemas aquáticos. No entanto, uma das principais desvantagens do  $\text{TiO}_2$  em processos fotocatalíticos é o seu hiato ótico de 3,2 eV, que torna difícil a implementação deste processo. A sua elevada taxa de recombinação também pode comprometer a sua aplicação a grande escala. Por isso, a síntese de derivados de  $\text{TiO}_2$ , por exemplo nanotubos de titanato com uma maior gama de absorção da luz e uma menor taxa de recombinação são os objetivos a que se pretende chegar de modo a desenvolver melhores materiais fotoativos.

Este trabalho foca-se na síntese de NaTNT modificados com metais de transição por troca iónica (NaTNT(M)) e por dopagem (NaMTNT), preparados por via hidrotérmica de precursores amorfos não dopados e M-dopados, respetivamente. Foi estudada a influência dos metais de transição na estrutura, nas propriedades óticas e fotocatalíticas dos NaTNT. A atividade fotocatalítica das amostras foi investigada usando ácido tereftálico como molécula-sonda de modo a estudar a produção do radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ). As suas prestações fotocatalíticas foram posteriormente testadas usando cafeína e sulfametazina como poluentes-modelo. Os resultados mostram que os NaMTNT ou NaTNT(M) são na maioria dos casos melhores que os NaTNT, sendo a sua prestação fotocatalítica dependente do metal de transição usado e da sua posição na estrutura cristalina.

**Palavras-chave:** PPCPs, nanotubos de titanato, fotodegradação catalítica, troca iónica, dopagem.



# ABSTRACT

In the later years, the consumption of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) such as, antibiotics, stimulants, endocrine disruptors, food supplements and others, has been increasing. In result, the release of these compounds into the environment have been rapidly increase and, with this some adverse phenomena such as, the appearance of antibiotic resistant bacteria or the increase of some endocrine diseases have also increased. Several PPCPs removal methodologies have already been proposed but the definitive answer to solve this issue is far from being found.

The use of nanocrystalline semiconductors as photocatalysts, on the treatment of industrial wastewaters, has generated great interest, due to their unique physicochemical properties.  $\text{TiO}_2$  has been the most extensively used semiconductor in the removal of a large number of organic pollutants from water systems. However,  $\text{TiO}_2$  has a major drawback in processes associated with solar photocatalysis due to its wide bandgap (3.2 eV), making it difficult to implement an overall technological process based on  $\text{TiO}_2$ . The high recombination rate of photo-charge carriers is also a handicap for this semiconductor larger scale applications. Therefore, the synthesis of  $\text{TiO}_2$ -based materials for example, titanate nanotubes, with a broader range of light absorption and a lower charge recombination rate would be an important achievement towards the development of successful photoactive materials.

This work reports on the synthesis of nanocrystalline NaTNT-based materials modified by transition metal and ion-exchange (NaTNT(M)) and doping (NaMTNT), prepared via a hydrothermic treatment of an amorphous undoped and M-doped precursors recently reported. The influence of the transition metal position in the NaTNT structure on the optical and photocatalytic properties of the materials was studied. The photocatalytic activity of the samples was firstly investigated using the terephthalic acid as probe molecule to study the catalytic production of hydroxyl radical ( $\text{OH}\cdot$ ). Their photocatalytic performance was subsequently studied using caffeine and sulfamethazine as model pollutants. The results show that either NaMTNT or NaTNT(M) modified samples are better catalysts than the pristine NaTNT, being the photocatalytic performance dependent on the transition metal used and on its position in the NaTNT crystalline structure.

**Keywords:** PPCPs, titanate nanotubes, photocatalytic degradation, ion-exchange, doping.



# ÍNDICE

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract .....	v
Lista de siglas e símbolos.....	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Poluentes orgânicos emergentes.....	1
1.1.1. Cafeína.....	4
1.1.2. Sulfametazina .....	5
1.2. Metais pesados .....	6
1.2.1. Remoção de metais pesados .....	7
1.3. Fotocatálise.....	8
1.4. Semicondutores .....	9
1.4.1. Nanotubos de titanato .....	11
1.4.2. Outras aplicações para os nanotubos de titanato .....	13
2. Materiais e Métodos .....	15
2.1. Materiais, reagentes e equipamento .....	17
2.2. Métodos.....	17
2.2.1. Preparação do precursor .....	17
2.2.2. Preparação do precursor dopado .....	17
2.2.3. Preparação dos nanotubos de titanato (NaTNT).....	18
2.2.4. Modificação dos nanotubos por troca iónica, NaTNT(M) .....	18
2.3. Métodos de caracterização instrumental .....	19
2.4. Potencial fotocatalítico.....	26
2.4.1. Capacidade de geração de radicais hidroxilo .....	26
2.4.2. Capacidade de degradação de cafeína .....	26
2.4.3. Capacidade de degradação de sulfametazina.....	27
3. Caracterização dos materiais obtidos por troca iónica .....	29
3.1. Capacidade de adsorção dos nanotubos de titanatos .....	31
3.2. Ensaio de estabilidade.....	32
3.3. Caracterização estrutural .....	33
3.3.1. Cinética de adsorção.....	36
3.4. Caracterização eletrónica .....	38
4. Caracterização dos materiais modificados por dopagem e por troca iónica.....	45
4.1. Caracterização estrutural e morfológica.....	48
4.1.1. Difração de raios-X .....	48
4.1.2. Microscopia eletrónica de transmissão.....	49
4.1.3. Espectroscopia fotoeletrónica por raios-X .....	51

4.1.4. Áreas específicas .....	53
4.2. Caracterização eletrônica .....	55
5. Fotodegradação .....	59
5.1. Rendimento quântico.....	61
5.2. Degradação da cafeína.....	64
5.3. Degradação da sulfametazina .....	67
6. Conclusões .....	75
7. Referências bibliográficas .....	79
Anexos.....	85
Anexo I – Exemplo de cálculo do hiato ótico .....	87
Anexo II – Difratoogramas das amostras .....	90
Anexo III – Retas de calibração do iões metálicos.....	91
Anexo IV – Dados de XPS.....	92
Anexo V – Áreas específicas.....	97
Anexo VI – Espectros de emissão de fluorescência da degradação de TPA.....	108
Anexo VII – Espectros eletrônicos da degradação da cafeína.....	110
Anexo VIII –Espectros eletrônicos da degradação da SMZ .....	112
Anexo IX – Reta de calibração dos poluentes orgânicos .....	114

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação esquemática das principais rotas dos EOC e das suas fontes até ao meio ambiente .....	2
Figura 1.2 – Estrutura química da cafeína.....	4
Figura 1.3 – Comparação dos níveis de ansiedade em peixes-zebra expostos a 100 mgL <sup>-1</sup> de cafeína ..	4
Figura 1.4 – Aspeto da água contendo <i>P. Fluorescens</i> expostas à radiação (a) e evolução da absorvância das águas em estudo a diferentes concentrações de cafeína (b) .....	5
Figura 1.5 – Estrutura química da SMZ .....	5
Figura 1.6 – Multirresistência em bactérias acelerada pela presença de antibióticos em baixas concentrações no ambiente.....	6
Figura 1.7 – Processo de fotoativação de um semiconductor na presença de metais de transição .....	9
Figura 1.8 – Variação da condutividade com a temperatura em condutores, supercondutores e semicondutores .....	10
Figura 1.9 – Efeito de Fermi-Dirac .....	10
Figura 2.1 – Esquema de um microscópio eletrónico de transmissão.....	22
Figura 2.2 – Esquema de um espectrómetro de fotoeletrónica por raios-X .....	23
Figura 2.3 – Reação entre o TPA e os radicais hidroxilo resultando na formação de HTPA .....	26
Figura 3.1 – Difratoograma de NaTNT e a file da estrutura dos titanatos (31-1329) .....	34
Figura 3.2 – Difratoograma dos NaTNT e dos NaTNT(Hg) antes e depois da irradiação.....	36
Figura 3.3 – Cinética de adsorção de iões Ni <sup>2+</sup> na estrutura dos NaTNT.....	36
Figura 3.4 – Cinética de adsorção de iões Mn <sup>2+</sup> na estrutura dos NaTNT .....	37
Figura 3.5 – Cinética de adsorção de iões Cr <sup>3+</sup> na estrutura dos NaTNT.....	37
Figura 3.6 – Cinética de adsorção de iões Cu <sup>2+</sup> na estrutura dos NaTNT .....	38
Figura 3.7 – Espectros de absorvância dos NaTNT e dos NaTNT(Pb) antes e depois dos testes de estabilidade.....	39
Figura 3.8 – Espectros de absorvância dos NaTNT e NaTNT(Mn) antes e depois dos testes de estabilidade.....	39
Figura 3.9 – Espectros de absorvância dos NaTNT e dos NaTNT(Cu) antes e depois dos testes de estabilidade.....	40
Figura 3.10 – Espectros de absorvância dos NaTNT e dos NaTNT(Cr) antes e depois dos testes de estabilidade.....	40
Figura 3.11 – Espectros de absorvância dos NaTNT e dos NaTNT(Cd) antes e depois dos testes de estabilidade.....	41
Figura 3.12 – Espectros de absorvância dos NaTNT e dos NaTNT(Ni) antes e depois dos testes de estabilidade.....	41
Figura 3.13 – Hiato ótico das amostras preparadas por troca iónica antes e depois dos testes de estabilidade à luz UV .....	42
Figura 4.1 – Difratoogramas das amostras dopadas (NaMnTNT), da amostra modificada por tratamento com solução de Mn <sup>2+</sup> (NaTNTMn) e do NaTNT.....	48
Figura 4.2 – Imagem obtida por TEM dos NaTNT.....	49
Figura 4.3 – Imagens de TEM dos NaTNT(Mn) (a) e NaMnTNT (b) .....	49
Figura 4.4 – Imagens de TEM dos NaTNT(Ni) (a) e NaNiTNT (b).....	50
Figura 4.5 – Imagens de TEM dos NaTNT(Cr) (a) e dos NaCrTNT (b).....	50
Figura 4.6 – Imagens TEM dos NaTNT(Cu) (A) e NaCuTNT (B).....	51

Figura 4.7 – Energias de ligação Ti das amostras NaTNT (a), NaTNT(Ni) (b), NaTNT(Cr) (c), NaTNT(Mn) (d), NaNiTNT (e), NaCrTNT(f) e NaMnTNT (g).....	52
Figura 4.8 – Energias de ligação O das amostras NaTNT (a), NaTNT(Ni) (b), NaTNT(Cr) (c), NaTNT(Mn) (d), NaNiTNT (e), NaCrTNT(f) e NaMnTNT (g).....	53
Figura 4.9 – Isotérmica dos NaTNT.....	54
Figura 4.10 – Espectros eletrónicos das amostras NaTNT, NaNiTNT e NaTNT(Ni) .....	56
Figura 4.11 – Espectros eletrónicos dos NaTNT, NaMnTNT e NaTNT(Mn) .....	56
Figura 4.12 – Espectros eletrónicos do NaTNT, NaTNT(Cr) e NaCrTNT .....	57
Figura 4.13 – Espectros eletrónicos do NaTNT, NaCuTNT e NaTNT(Cu).....	57
Figura 5.1 – Espectros de emissão das alíquotas da reação de hidroxilação de ácido tereftálico por fotólise .....	61
Figura 5.2 – Taxa de hidroxilação do ácido tereftálico durante a fotólise e quando catalisada por NaTNT, NaTNT(Mn) e NaMnTNT .....	61
Figura 5.3 – Taxa de hidroxilação do ácido tereftálico por fotólise e quando catalisada por NaTNT, NaTNT(Ni) e NaNiTNT .....	62
Figura 5.4 – Taxa de hidroxilação do ácido tereftálico por fotólise e quando catalisada por NaTNT, NaTNT(Cr) e NaCrTNT .....	63
Figura 5.5 – Taxa de hidroxilação do ácido tereftálico por fotólise e quando catalisadas por NaTNT, NaTNT(Cu) e NaCuTNT .....	63
Figura 5.6 – Espectros óticos de uma solução de cafeína durante 120 minutos de irradiação usando NaTNT como fotocatalisador .....	64
Figura 5.7 – Taxas de degradação de cafeína fotocatalisada pelos NaTNT, NaTNT(Mn) e NaMnTNT, assim como por fotólise .....	65
Figura 5.8 – Taxas de degradação de cafeína fotocatalisada pelos NaTNT, NaTNT(Ni) e NaNiTNT. 65	
Figura 5.9 – Comparação das taxas de degradação de cafeína por fotólise e fotocatalisada por NaTNT, NaTNT(Cr) e NaCrTNT .....	66
Figura 5.10 – Comparação das taxas de degradação de cafeína por NaTNT e por NaTNT modificados com cobre em comparação com a fotólise .....	66
Figura 5.11 – Esquema da reação de degradação da SMZ.....	67
Figura 5.12 – Espectro eletrónico da 1,4-diaminobenzeno .....	68
Figura 5.13 – Espectros da fotólise (a) e fotodegradação com NaTNT (b) da SMZ.....	68
Figura 5.14 – Fotodegradação de SMZ por NaTNT(Ni)(a) e NaNiTNT (b).....	69
Figura 5.15 – Espectros da alíquota da reação de degradação da sulfametazina recolhida aos 240 minutos da degradação catalisada com NaTNT, NaTNT modificados com níquel e da fotólise .....	69
Figura 5.16 – Degradação de SMZ catalisada com NaTNT(Mn) (a) e NaMnTNT (b).....	70
Figura 5.17 – Espectros da última alíquota da reação de degradação da sulfametazina catalisada com NaTNT e NaTNT modificados com manganês, assim como da fotólise.....	70
Figura 5.18 – Espectros da degradação de SMZ fotocatalisada com NaTNT(Cu) (a) e NaCuTNT (b) 71	
Figura 5.19 – Espectros da alíquota da reação de degradação da sulfametazina recolhida aos 240 minutos, catalisada com NaTNT e NaTNT modificados com cobre, assim como a fotólise .....	71
Figura 5.20 – Espectros de degradação de SMZ fotocatalisada com NaCrTNT (a) e NaTNT(Cr) (b). 72	
Figura 5.21 – Espectros da última alíquota da reação de degradação da sulfametazina catalisada com NaTNT, NaTNT modificados com crómio, assim como por fotólise.....	72



# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Concentrações de vários contaminantes de cursos de água nos EUA .....	3
Tabela 1.2 – Efeitos por exposição aguda e crónica a alguns metais pesados .....	7
Tabela 1.3 – Métodos de síntese de NaTNT .....	11
Tabela 2.1 – Metais usados na dopagem dos NaTNT e respectivas massas .....	18
Tabela 2.2 – Concentração e fontes dos metais usados na síntese dos NaTNT(M) .....	19
Tabela 2.3 – Parâmetros utilizados nas análises por absorção atómica.....	21
Tabela 3.1 – Concentrações iniciais das soluções dos metais e massa de NaTNT usados nos ensaios de adsorção.....	31
Tabela 3.2 – Concentração e quantidade adsorvida dos iões metálicos .....	31
Tabela 3.3 – Dessorção de metais .....	32
Tabela 3.4 – Fotografias das amostras antes e depois de serem submetidas a troca iónica e ao teste de estabilidade .....	35
Tabela 4.1 – Aparência dos materiais selecionados para prosseguir a investigação e respetiva nomenclatura .....	47
Tabela 4.2 – Rácio de M/Ti presentes nas amostras preparadas .....	51
Tabela 4.3 – Áreas específicas dos materiais estudados .....	54
Tabela 4.4 – Hiato ótico das amostras modificados por troca iónica e dopagem.....	55



# LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

A – Absorvância;  
B.E.T. – Brunauer, Emmett e Teller.  
BC – Banda de condução;  
BV – Banda de valência;  
 $d$  - tamanho da aresta da célula unitária;  
D – Taxa de dessorção;  
DRS – Espectroscopia de refletância difusa (do inglês – *Diffuse reflectance spectroscopy*);  
DRX – Difração de raios-X de pós;  
DSSC – Células solares sensibilizadas por corante (do inglês – *Dye-sensitized solar cells*);  
 $e^-$  – Elétrão;  
*e.g.* – Por exemplo (do latim – *exempli gratia*);  
EAA – Espectroscopia de absorção atômica;  
EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético (do inglês – *Ethylenediamine tetraacetic acid*);  
EOC – Contaminantes orgânicos emergentes (do inglês – *Emerging organic contaminants*);  
ETAR – Estações de tratamento de águas residuais;  
EU – União Europeia (do inglês – *European Union*);  
EUA – Estados Unidos da América;  
 $h^+$  – Lacuna (Do inglês – *hole*);  
HOMO – Orbital molecular ocupada de maior energia (do inglês – *Highest occupied molecular orbital*);  
HTPA – Ácido 2-hidroxitereftálico (do inglês – *2-hydroxitereftalic acid*);  
I – Intensidade do feixe após ter passado pela amostra;  
 $I_0$  – Intensidade inicial do feixe;  
K – Coeficiente de absorção;  
KM – Coeficiente de Kubelka-Munk;  
KME – Produto entre o coeficiente de Kubelka-Munk e a energia da radiação (eV).  
LC<sub>50</sub> – Dose letal para 50 % da população em estudo (do inglês – *Lethal concentration*);  
LUMO – Orbital molecular desocupada de menor energia (do inglês – *Lowest occupied molecular orbital*);  
 $m$  – Massa;  
 $N_a$  – Constante de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23}$ );  
NaTNT – Nanotubo de titanato (do inglês – *Titanate nanotube*);  
NHE – Eléttrodo normal de hidrogénio (do inglês – *Normal hydrogen electrode*);  
OH• – Radical hidroxilo;  
PPCPs – Fármacos e produtos de cuidado pessoal (do inglês – *Pharmaceuticals and personal care products*);  
 $Q_e$  – Capacidade de adsorção;  
R – Contagens, em valores absolutos, de refletância;  
 $R_d$  – Coeficiente de refletância difusa;  
 $R_e$  – Eficiência de remoção;  
rpm – Rotações por minuto;  
S – Coeficiente de dispersão;  
SC – Semicondutor;  
SMZ – Sulfametazina;  
TEM – Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês – *Transmission electronic microscopy*)  
THG – Transferência horizontal de genes;  
TPA – Ácido tereftálico (do inglês – *Terephthalic acid*);

u.a. – Unidades arbitrárias;

V – Volume de solução;

XPS – Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (do inglês – *X-rays photoelectronic spectroscopy*);

$\theta$  – Ângulo de incidência dos raios-X;

$\lambda$  – Comprimento de onda (nm);

# **1. INTRODUÇÃO**



## 1.1. Poluentes orgânicos emergentes

A exploração dos recursos naturais ajudou no desenvolvimento das civilizações humanas, evidenciado pelo rápido desenvolvimento industrial, melhoria das infraestruturas e, conseqüentemente, melhorias nos cuidados de saúde que abismalmente melhoraram a qualidade de vida, comparando com a era pré-industrial. Um dos fatores que contribuíram para o aumento da qualidade e da esperança média de vida nos países desenvolvidos foi o desenvolvimento de antibióticos sintéticos entre outros fármacos [1]. Visto que as fronteiras entre as matrizes ambientais não têm fronteiras bem definidas, nomeadamente a hidrosfera e a litosfera, a entrada de um contaminante nestas matrizes pode facilmente influenciar todo o ecossistema [1]. Como resultado, nos últimos anos, a libertação de vários compostos pelas populações e indústrias, para as águas residuais tem vindo a aumentar. Entre estas inclui-se a atividade agrícola, as descargas de efluentes industriais e o aumento do uso de fármacos e cosméticos pela população em geral. Estes compostos acabam por se concentrar no ciclo da água [2].

Nos últimos 20 anos vários estudos detetaram a presença de novos poluentes em águas residuais e ambientes aquáticos. Entre estes poluentes incluem-se os analgésicos, antibióticos, contraceptivos, reguladores lipídicos, tranquilizantes e estimulantes [2, 3]. Estes compostos, usualmente designados como poluentes emergentes, são compostos para os quais ainda não existe regulação legislativa da sua presença no ambiente e cujos efeitos na saúde humana e nos ecossistemas é muito pouco conhecida [2].

Durante e após o tratamento de várias doenças, os humanos e animais excretam uma combinação de fármacos intactos ou parcialmente metabolizados [3]. Conseqüentemente muitos destes compostos bioativos chegam às estações de tratamento de água residuais (ETAR) e às águas recetoras dos seus efluentes sem qualquer controlo aos seus efeitos ambientais. A estes juntam-se as substâncias provenientes de produtos de cuidado pessoal, especialmente em países desenvolvidos, onde são consumidas enormes quantidades de produtos de cuidados para a pele, cuidados dentários, sabões, filtros solares entre outros [3]. O destino ambiental destes produtos ainda não foi convenientemente estudado relativamente à sua degradação ou persistência no ambiente e ao seu potencial de bioacumulação.

Estes novos poluentes podem ter várias origens, sendo que os aterros são uma grande fonte de contaminantes orgânicos emergentes (EOC) [4]. O aparecimento destes compostos nos aterros sanitários deve-se à eliminação indevida dos fármacos desnecessários ou fora do prazo pelas populações que, eventualmente, serão lixiviados em direção aos solos e conseqüentemente aos aquíferos e águas superficiais [2, 4].

A contaminação por deposição aérea não é uma via preocupante de contaminação das águas e dos solos, no entanto esta pode apresentar a longo prazo um motivo de preocupação [4]. Esta via consiste na deposição de compostos aplicados sob a forma de aerossóis ou gases que se dissolvem nas gotículas de água e que, posteriormente, precipitam sob a forma de chuva [5]. Estes poluentes infiltra-se pelos solos até aos aquíferos.

Na agricultura, o uso de estrume como fertilizante natural aumenta o risco de contaminação por fármacos usados na pecuária [3]. Entre os principais contaminantes que provêm desta fonte estão os antibióticos. Um estudo efetuado por Buerge *et al.*, detetou sacarina nas águas de consumo na Suíça, em concentrações superiores a 260 ng.L<sup>-1</sup>, substância usada na alimentação de leitões assim como uma elevada concentração de nitratos [6].

Assim como o estrume usado em práticas agrícolas, os biossólidos, lodo originado nas ETAR, que passou por tratamento biológico para redução de organismos, assim como os efluentes das próprias

ETAR, são fontes de grande parte dos EOC que acabam por contaminar os recursos hídricos [4]. Sendo os bio sólidos muito usados como fertilizante em atividades agrícolas e sendo esta prática benéfica para a restauração dos nutrientes nos solos agrícolas, é relevante encontrar técnicas que removam com sucesso qualquer EOC excedente presente nos mesmos.

Devido ao uso crescente de fármacos e produtos de cuidado pessoal (PPCPs), em ambiente doméstico, as águas residuais provenientes destas fontes domésticas são uma das maiores fontes de EOC [7], tanto pela passagem destas águas pelas ETAR, assim como a ocorrência de fugas em tanques sépticos [4], presentes ainda em muitas localidades. As águas residuais de origem hospitalar e industrial têm concentrações elevadíssimas de EOC [2, 4, 7]. Estes resíduos vão quase sempre parar às ETAR, onde nem todos os EOC são removidos ou vão parar diretamente ao ambiente através de descargas não controladas.

Na Figura 1.1 [4] é apresentado um esquema das principais rotas dos EOC e das suas fontes até aos recursos hídricos.

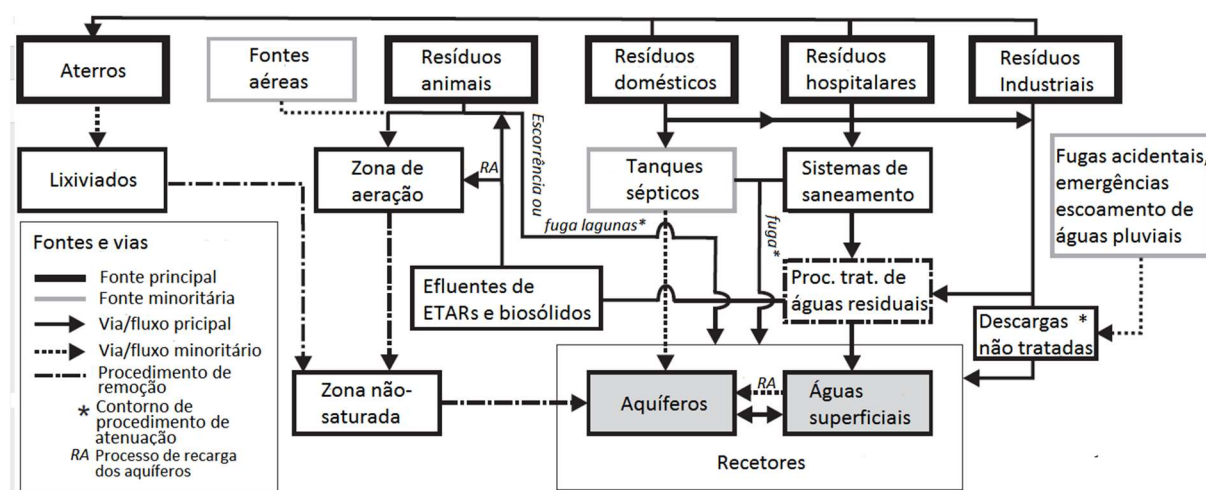


Figura 1.1 – Representação esquemática das principais rotas dos EOC e das suas fontes até ao meio ambiente [4]

Os EOC são muitas vezes substâncias que ainda não se encontram documentadas através de regulamentações sobre a qualidade da água existentes, mas que se pensa ser ameaças para os sistemas ecológicos ou para a saúde humana [7]. Um estudo efetuado na Alemanha entre 1996 e 1998 investigou a ocorrência de 55 fármacos, 6 hormonas, 6 biocidas e um retardador de chama em 49 ETAR e nos seus efluentes [8]. Em 1999 e 2000, um estudo feito nos EUA monitorizou a presença de vários EOC nos efluentes das ETAR. Entre estes encontravam-se fármacos, antioxidantes, fitoesteróides, biocidas e retardadores de chama e foram detetados 82 dos 95 compostos em vários riachos dos EUA [9]. No entanto os compostos analisados apresentam aproximadamente 15 % dos PPCPs que se prevê que possam ser descarregados no ambiente. Com estes estudos conclui-se que o problema da contaminação das águas tende a agravar-se a um ritmo muito elevado.

Os EOC podem dividir-se em vários grupos de contaminantes:

- Drogas de abuso (e.g. cocaína, anfetaminas);
- Retardadores de chama (e.g. C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> cloroalcanos);
- Aditivos a combustíveis (e.g. metil-terc-butil éteres);



- Agentes e aditivos industriais (*e.g.* EDTA);
- Produtos de cuidado pessoal (*e.g.* benzofenona);
- Fragrâncias, repelentes de insetos, antibióticos humanos e animais, filtros solares (*e.g.* triclosan),
- Produtos farmacêuticos (*e.g.* ácido acetilsalicílico, carbamezepina);
- Antiepiléticos, reguladores de lípidos no sangue, fármacos psiquiátricos, antitumorais, cardiovasculares, agentes de contraste, esteroides e hormonas (*e.g.* estradiol);
- Surfactantes e seus metabolitos (*e.g.* alquilfenóis);
- Pesticidas e herbicidas;
- Outros (*e.g.* 1,4-dioxano).

Os PPCPs são o subgrupo dos EOC composto pelos fármacos e produtos de cuidado pessoal.

Existem poucos dados acerca da ocorrência de EOC nos cursos de água dos EUA e União Europeia. Foi realizado um estudo nos EUA, pelo *U.S Geological Survey personnel*, e locais suscetíveis de contaminação por águas residuais provenientes da agricultura, urbanizações ou indústria [9]. Na Tabela 1.1 apresentam-se as concentrações de vários PPCPs em cursos de água nos EUA assim como os valores máximos recomendados e de LC<sub>50</sub> [9].

*Tabela 1.1 – Concentrações de vários contaminantes de cursos de água nos EUA*

Substância	Concentração relatada anteriormente (µg/L)	Máximo (µg/L)	Média (µg/L)	LC <sub>50</sub> para indicador mais sensível (µg/L)
<b>Antibióticos veterinários e humanos</b>				
<b>Sulfametazina</b>	0,05	0,12	0,02	100 000
<b>Sulfametoxazol e</b>	0,05	1,9	0,15	-
<b>Tetraciclina</b>	0,10	0,11	0,11	550 000
<b>Fármacos sujeitos a receita médica</b>				
<b>Codeína</b>	0,24	0,019	0,012	-
<b>Fluoxetina</b>	0,018	0,012	0,012	-
<b>Outros fármacos e metabolitos</b>				
<b>Cafeína</b>	0,08	5,7	0,1	-
<b>Cotina</b>	0,04	0,57	0,05	-
<b>Ibuprofeno</b>	0,018	9,5	1,0	-
<b>Hormonas</b>				
<b>Estradiol</b>	0,005	0,051	0,019	-
<b>Estrona</b>	0,005	0,112	0,027	-
<b>Progesterona</b>	0,005	0,199	0,11	-
<b>Testosterona</b>	0,005	0,214	0,116	-

Verifica-se que em geral, tem havido um aumento da concentração destes poluentes. Infelizmente, ainda não existe uma legislação impositora de limites máximos nos efluentes das ETAR, nos cursos de água ou nas águas para consumo humano, que abranja a maioria destes poluentes [10].

### 1.1.1. Cafeína

A cafeína é um composto químico de fórmula  $C_8H_{10}N_4O_2$ , designado quimicamente como 1,3,7-trimetilxantina, classificado como alcaloide do grupo das metilxantinas, a onde também pertence a teobromina e a teofilina.

Na Figura 1.2 apresenta-se a estrutura química da cafeína.

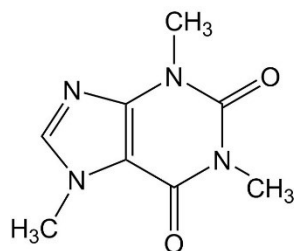


Figura 1.2 – Estrutura química da cafeína

A cafeína é a substância psicoativa mais consumida pela sociedade atual [11]. No entanto, muitos aspetos sobre a psicofarmacologia desta são ainda pouco claros. Sendo que estes efeitos podem ser mais relevantes a nível motor, psicomotor e cognitivo.

De modo a conseguir-se entender o efeito desta substância no organismo, têm sido realizados vários estudos. Por exemplo, o efeito do contacto crónico e agudo dos organismos aquáticos com a cafeína ainda é algo desconhecido. No entanto, alguns estudos nesta área têm vindo a ser feitos nos últimos 20 anos. Uma das grandes preocupações é por exemplo, o aumento da ansiedade de alguns destes organismos, visto que esta influencia os rituais de acasalamento de muitas espécies marinhas [12]. Um estudo de R. J. Egan *et al* estudou o aumento da ansiedade em peixes-zebra (*Danio Rerio*) expostos a  $100\text{ mgL}^{-1}$  de cafeína, durante 15 minutos.

Na Figura 1.3 apresentam-se os resultados mais relevantes deste estudo [12].

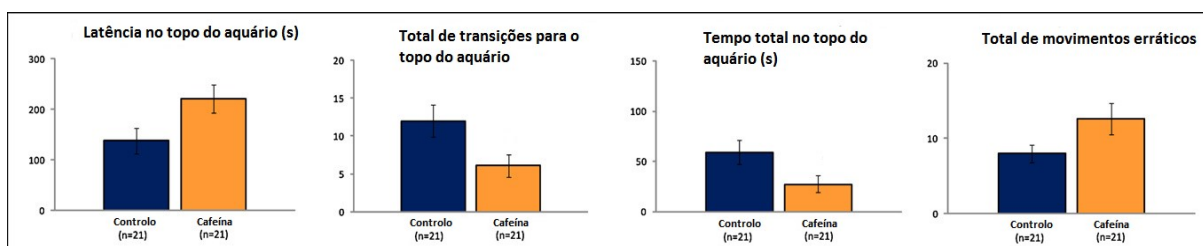


Figura 1.3 – Comparação dos níveis de ansiedade em peixes-zebra expostos a  $100\text{ mgL}^{-1}$  de cafeína

A Figura 1.3 mostra que a adição de cafeína produziu um aumento da ansiedade nos peixes-zebra. Este aumento inclui um aumento do tempo de latência na metade do topo do aquário e um aumento dos movimentos erráticos. O efeito observado nos peixes-zebra está em linha com a resposta humana à cafeína e é uma evidência do que pode ocorrer com outros organismos aquáticos [12].

Um outro estudo realizado por Gibson *et al* relacionou a concentração de cafeína com o aparecimento de amoníaco nos cursos de água [13]. Com a adição de cafeína a concentração de amoníaco na amostra rapidamente aumentou para níveis que seriam pouco saudáveis para os organismos

aquáticos [13]. Na experiência conduzida por este grupo, a concentração de amoníaco aumentou de 0 para 0,25 ppm em águas com uma concentração de 10 mgL<sup>-1</sup> de cafeína. Com o aumento desta concentração de cafeína em 10 mgL<sup>-1</sup>, a concentração de amoníaco aumenta para 4 ppm. O aumento da concentração de cafeína na água resulta no aumento da população de *Pseudomonas Fluorescens* e devido a este aumento, a liberação de amoníaco aumenta, tal como é ilustrado na Figura 1.4.

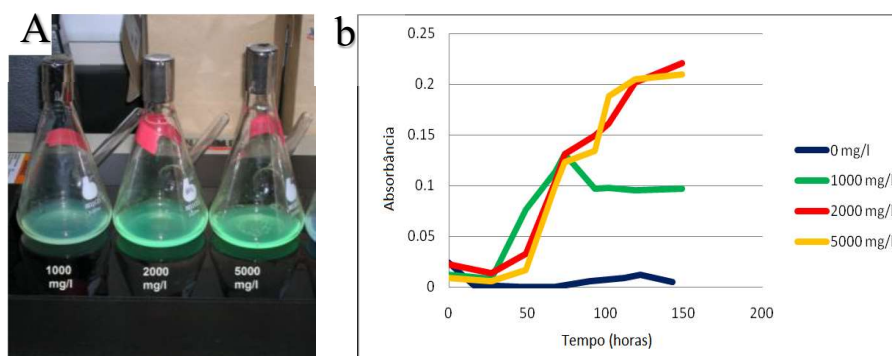


Figura 1.4 – Aspeto da água contendo *P. Fluorescens* expostas à radiação (a) e evolução da absorbância das águas em estudo a diferentes concentrações de cafeína (b) [13]

Este estudo mostrou, mais uma vez, que a presença de cafeína tem o potencial de aumentar os níveis de ansiedade em organismos aquáticos. Para além do mais, esta pode ser metabolizada em amoníaco por alguns organismos, podendo a concentração deste composto chegar a níveis nocivos para a maioria dos organismos aquáticos. Por estes motivos, a libertação de cafeína para o ambiente deve ser evitada.

### 1.1.2. Sulfametazina

A sulfametazina (SMZ) é um composto químico de fórmula C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S, designado quimicamente como 4-amino-N-(4,6-dimetil-2-pirimidinil)benzenosulfonamida, é um antibiótico da família das sulfonamidas (com um forma geral R<sup>1</sup>-SO<sub>2</sub>NHR<sup>2</sup>) e é um fármaco largamente usado em medicina e veterinária [14].

Na Figura 1.5 encontra-se a estrutura química da SMZ.

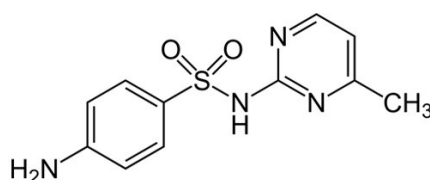


Figura 1.5 – Estrutura química da SMZ

As principais fontes de contaminantes, visto que estes têm vindo a ser detetados em altas concentrações, são os efluentes hospitalares, de ETAR, e da pecuária. Em muitos efluentes hospitalares, a concentração de antibióticos encontra-se na ordem dos  $151 \mu\text{g.L}^{-1}$ , sendo que nos efluentes de dois hospitais em Oslo, Noruega, as concentrações destes contaminantes chegam mesmo a atingir  $1,368 \text{ mgL}^{-1}$  [15]. Após a diluição natural destes efluentes nas águas dos rios recetores, a concentração destes contaminantes, pode situar-se entre os 9 e os  $2054 \text{ ngL}^{-1}$  [15].

Na Figura 1.6 é apresentado um esquema que mostra como surgem as bactérias multirresistentes ou seja, bactérias para as quais um ou mais antibióticos são ineficazes.

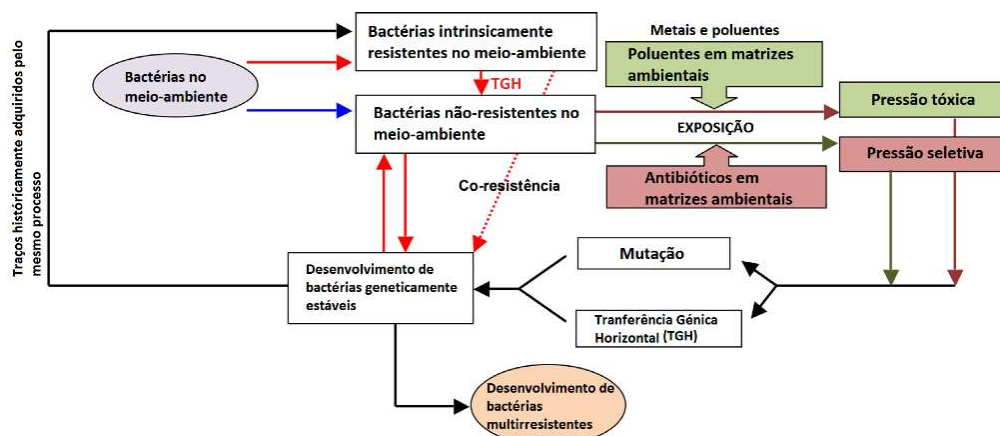


Figura 1.6 – Multirresistência em bactérias acelerada pela presença de antibióticos em baixas concentrações no ambiente [1]

A multirresistência a antibióticos tem sido observada desde o desenvolvimento dos primeiros antibióticos no entanto, este processo tem vindo a ser gradualmente acelerado [1].

Em geral, a presença de químicos orgânicos tóxicos aumenta a THG (transferência horizontal de genes) e a fixação de genes que resultam no desenvolvimento de resistência. A administração de antibióticos posteriormente a humanos e animais, causa a libertação destes metabolitos para o ambiente, que conduz à seleção das bactérias mais resistentes e ao aparecimento de mutações. Estes novos genes de resistência são transferidos a bactérias não-resistentes através de THG [1].

A resistência adquirida a vários poluentes e antibióticos presentes em efluentes de ETAR, pecuária, hospitais, etc. é uma das principais causas do aparecimento de bactérias multirresistentes no ambiente [1].

## 1.2. Metais pesados

Para além da presença de PPCPs em águas residuais, um outro grande problema ambiental, nomeadamente com a libertação de efluentes industriais para as águas residuais, é o aumento da concentração de metais pesados nas mesmas.

A contaminação por metais pesados pode provocar vários problemas de saúde quer por exposição aguda ou crónica.

Na Tabela 1.2 encontram-se os efeitos da exposição aguda e crónica a alguns metais [16].

*Tabela 1.2 – Efeitos por exposição aguda e crónica a alguns metais pesados*

Contaminante	Exposição aguda	Exposição crónica
<b>Cádmio</b>	Inflamação pulmonar	Cancro pulmonar e Osteomalacia
<b>Mercúrio</b>	Diarreia, febre e vómitos	Estomatite, neurastenia e tremores
<b>Chumbo</b>	Disfunções cerebrais, febre e vómitos	Anemia, encefalopatia e nefropatia
<b>Crómio</b>	Hemorragia gastrointestinal, falhas renais	Fibrose pulmonar e cancro do pulmão

Alguns cursos de água destacam-se pela pressão ambiental a que são submetidos, no que diz respeito à presença de metais pesados. Por exemplo, o rio Sarno, em Itália, destaca-se pela quantidade de metais pesados detetados nas suas águas. A concentração média de  $\text{Cr}^{3+}$  neste curso de água teve uma subida considerável de  $4 \mu\text{g.L}^{-1}$  em 2003 para  $7 \mu\text{g.L}^{-1}$  em 2010, tendo sido atingido um máximo de  $31 \mu\text{g.L}^{-1}$  nalgumas áreas [17]. Análises feitas perto de uma zona industrial revelou concentrações de  $\text{Cr}^{3+}$  e de  $\text{Cu}^{2+}$  acima de  $137 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $117 \mu\text{g.L}^{-1}$  respetivamente. Saliente-se ainda que existe uma grande pressão sobre a qualidade da água deste rio dado que, as suas águas são usadas tanto para irrigação como para consumo doméstico.

Outro estudo realizado no lago Zapotlán, no México, constatou a presença de mercúrio nas suas águas. A concentração de mercúrio no peixe pescado naquelas águas para consumo humano é superior a  $0,3 \mu\text{g.g}^{-1}$  [18]. Após uma tempestade que assolou a região, a concentração de  $\text{Hg}^{2+}$  nas águas deste lago atingiu  $133,1 \text{ ngL}^{-1}$  [18]. As concentrações de metilmercúrio (MeHg) podem chegar a cerca de  $0,28 \text{ ngL}^{-1}$ . A elevada presença de mercúrio neste lago pode dever-se ao facto de que alguns dos rios que desaguam neste lago passam por zonas altamente industrializadas.

Curiosamente outro estudo realizado em vários pontos da costa de cidade de Dar es Salaam, na Tanzânia, revelou a presença de concentrações anormalmente altas de antimónio e molibdénio. Este estudo sobre a bioacumulação de metais na biosfera local denunciam ainda a presença de cobre, zinco, cádmio, chumbo [19]. Estes metais podem facilmente surgir na cadeia alimentar das populações que habitam nessa região. Como este rio, existem outros rios altamente poluídos que passam perto de áreas altamente industrializadas como o rio Elbe, na Alemanha, o rio Mississippi, nos EUA, o rio Lower Brisbane, na Austrália e o rio Gaoping, na China [17].

### 1.2.1. Remoção de metais pesados

Muitos métodos na remoção de iões de metais pesados incluem, troca iónica, adsorção, filtração por membrana, tratamento eletroquímico entre outros.

Os métodos mais usados para remoção de metais pesados de efluentes industriais consiste na precipitação química. Estes métodos têm vantagens na simplicidade do processo e custos relativamente baixos. No entanto, estes métodos estão adaptados para o tratamento de águas com uma elevada concentração em metais pesados sendo pouco eficientes na remoção destes em baixas concentrações.

Para além do mais, a precipitação química gera elevadas quantidades de lamas que têm de ser posteriormente tratadas.

Outro dos principais métodos usados na remoção de metais pesados de águas residuais é o uso de resinas de troca iónica. No entanto, estas resinas devem ser regeneradas com solventes orgânicos, sendo esta por si só, uma causa de poluição [20]. Para além do mais, esta é uma técnica relativamente onerosa no tratamento de águas residuais com uma baixa concentração de metais pesados.

A bioadsorção de metais pesados de soluções aquosas é uma técnica relativamente recente, que se tem provado muito promissora [20]. A filtração por membrana pode remover metais pesados das águas com uma elevada eficiência, sendo, no entanto uma técnica relativamente cara e complexa.

O tratamento de águas residuais por métodos eletroquímicos é tido como uma técnica rápida e bem controlada, que requiere uma baixa quantidade de substâncias químicas, resulta em bons rendimentos e produz uma baixa quantidade de lamas [20]. Porém, as principais desvantagens consistem no elevado investimento em tecnologia e em fontes de energia, o que pode condicionar a aplicação deste método.

A adsorção é reconhecida como sendo um bom método para a remoção de metais pesados em baixas concentrações [21]. Uma vasta variedade de adsorventes de baixo custo têm sido desenvolvidas e testados. Saliente-se contudo que a sua eficiência é muito dependente dos tipos de adsorventes usados.

Estudos realizados com titanatos mostram que estes exibem uma capacidade de adsorção destes iões maior que os adsorventes tradicionais como os zeólitos ou carvões ativados [21]. A adsorção por titanatos é também muito mais rápida do que usando adsorventes tradicionais. Os titanatos podem adsorver seletivamente iões  $M^{2+}$ , na presença de iões  $Na^+$  em concentrações elevadas [21]. A maioria dos iões  $M^{2+}$  podem ficar permanentemente adsorvidas devido a deformações na estrutura. Vários materiais à base de titanatos, como nanofibras ou nanotubos podem ser facilmente preparados com recurso a reações hidrotérmicas entre hidróxido de sódio e compostos de titânio, sendo o custo de produção relativamente baixo [21].

Estes compostos podem ser mais facilmente dispersos em solução do que zeólitos ou carvões ativados [21]. Para além do mais, estes adsorventes podem ser facilmente separados por filtração, centrifugação ou sedimentação. Por estas razões, as nanopartículas de compostos inorgânicos com estruturas lamelares, como os nanotubos de titanato, são bons candidatos a adsorventes inteligentes [21].

### 1.3. Fotocatálise

O uso de semicondutores (SC) para a eliminação de contaminantes tem sido usada com sucesso para uma grande variedade de compostos tais como, alcanos, álcoois alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos e aromáticos, alcenos, fenóis, corantes, compostos orgânicos halogenados, surfactantes e pesticidas. Também a extração redutiva de metais pesados tem sido estudada com sucesso, recorrendo a SC [22].

A fotocatálise com recurso a semicondutores, nomeadamente  $TiO_2$  tem sido aplicada na resolução de vários problemas ambientais e na purificação do ar e da água. Os semicondutores podem também funcionar como sensibilizadores devido à sua estrutura eletrónica, para processos redox que recorrem à luz [22].

A estrutura eletrónica dos semicondutores é caracterizada por uma banda de valência totalmente ocupada (HOMO) e uma banda de condução desocupada (LUMO). Quando um fóton com uma energia

igual ou superior ao hiato ótico, a diferença de energia entre a LUMO e a HOMO, é absorvido pelo SC, um elétron ( $e^-$ ) é promovido da banda de valência (BV) para banda de condução (BC), deixando uma lacuna ( $h^+$ ) na BV. Este processo encontra-se ilustrado na Figura 1.7 para o caso de um semiconductor dopado [23, 24].

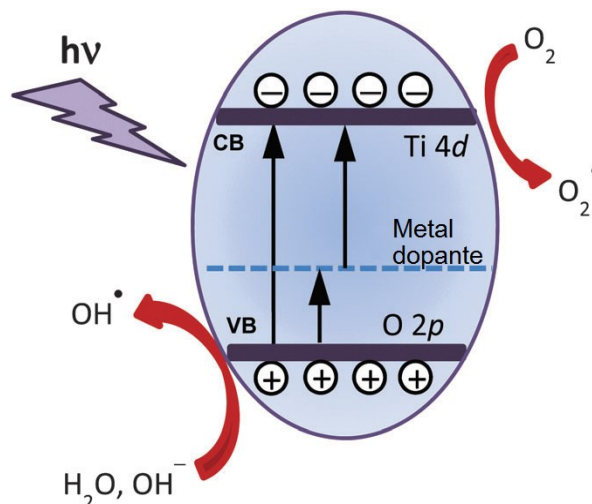


Figura 1.7 – Processo de fotoativação de um semiconductor na presença de metais de transição

Os  $e^-$  excitados na BC e as  $h^+$  na BV, pode recombinar-se e dissipar a energia recebida sob a forma de calor, ficar retidos em estado metaestáveis à superfície ou reagir com doadores ou aceptores de elétrons que estejam adsorvidos à superfície do SC [22]. Na ausência de espécies que possam receber  $e^-$  ou  $h^+$ , estes recombinam-se rapidamente. Na presença deste tipo de espécies, a recombinação do  $e^-$  e da  $h^+$  é prevenida e poderão acontecer reações de oxidação-redução. As  $h^+$  são bons oxidantes (+1,0 a +3,5 V vs. NHE) e os  $e^-$  são bons redutores (-1,5 a +0,5 V vs. Eléctrodo normal de hidrogénio (NHE)). A maioria das reações de fotodegradação recorrem diretamente ou indiretamente ao potencial de oxidação das  $h^+$  [25].

Uma das principais barreiras do uso de nanotubos de titanato (NaTNT) em fotocatalise, é o seu ainda elevado hiato ótico, que limita a capacidade de absorção de fótons de menor energia, limitando a sua eficiência, e a sua elevada taxa de recombinação de  $e^-$  e  $h^+$  [23]. A diminuição da diferença entre a LUMO e a HOMO (e.g. 3,3 eV) ou a variação dos níveis intermédios dos materiais em estudo seria um grande passo para o desenvolvimento de melhores fotocatalisadores [23].

É sabido que a dopagem destes materiais com metais é uma forma de introduzir novos níveis energéticos em zonas proibidas (entre a BV e a BC) que poderão agir como armadilhas de  $e^-$ , contribuem para diminuir a taxa de recombinação, como está ilustrada na Figura 1.7 [23]. Para induzir novos níveis energéticos pode recorrer-se à introdução de metais por dopagem ou por troca iónica.

## 1.4. Semicondutores

Um SC é uma substância cuja condutividade aumenta com a temperatura, diferindo dos metais e supercondutores, cuja condutividade diminui com a temperatura, como está representado na Figura 1.8.

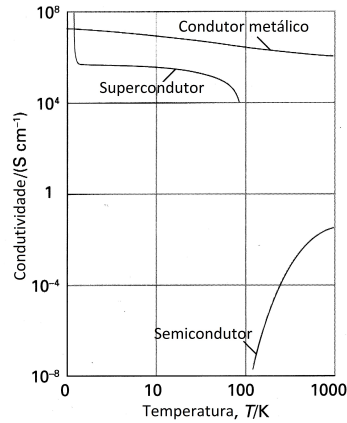


Figura 1.8 – Variação da condutividade com a temperatura em condutores, supercondutores e semicondutores [26]

Em geral, um semicondutor tem uma condutividade mais baixa a que os condutores metálicos, porém a magnitude da condutividade não é considerado um critério de distinção. O aspeto central que caracteriza as propriedades elétricas dos sólidos é a distribuição dos seus eletrões [26]. Na Figura 1.9 encontra-se uma representação do fenómeno que faz com que a condutividade dos semicondutores aumente com a temperatura.

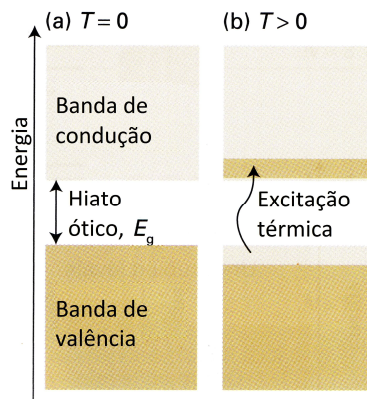


Figura 1.9 – Efeito de Fermi-Dirac

À medida que a temperatura aumenta a distribuição de Fermi-Dirac estende-se sobre o hiato ótico e os eletrões da banda de valência têm tendência a passar para a banda de condução. Como consequência, são deixadas na banda de valência lacunas positivamente carregadas. O par eletrão-lacuna confere a condutividade ao material [26]. Se o hiato ótico for demasiado extenso, a quantidade de eletrões que passaram para a banda de condução será baixa e a condutividade manter-se-á perto de zero, resultando num material isolante [26]. Por outro lado, se o hiato ótico for demasiado reduzido, os eletrões passarão com facilidade da BC para a BV e a condutividade será elevada, resultando num material condutor.

Um semicondutor intrínseco é um material que se comporta como um semicondutor sem necessidade de qualquer dopante, por possuir defeitos na estrutura. Exemplos de semicondutores intrínsecos são o germânio, o silício, o nitreto de gálio e o sulfureto de cádmio. Um semicondutor



extrínseco é um material cujos transportadores de carga são gerados devido substituição de alguns átomos por dopantes [26]. Um semiconductor tipo-*p* é um semiconductor no qual o principal transportador de carga são as  $h^+$ . As lacunas são geradas pela substituição de átomos com menos elétrons de valência que os átomos da matriz. Um semiconductor tipo-*n* é um material onde o principal meio de condução são os elétrons na banda de condução. Num semiconductor de tipo-*n* a dopagem ocorre por átomos com maior número de  $e^-$  de valência que os átomos da matriz.

Nos últimos anos tem havido um aumento do interesse em aplicações de fotocatalisadores visto que estes podem ser usados em processos energeticamente eficientes, ambientalmente limpos e sustentáveis [27]. Os nanomateriais semicondutores têm atraído atenção na área da fotocatalise pelo facto da razão entre a área e o volume destes materiais ser elevada resultando numa capacidade fotocatalítica melhorada [28]. Entre vários materiais que mais têm recebido atenção encontram-se os pós nanoestruturados de óxido de titânio e óxido de zinco [25].

### 1.4.1. Nanotubos de titanato

A primeira síntese de nanotubos baseados em  $TiO_2$  data de 1995 onde foi usado o método de deposição num molde poroso de óxido de alumínio [29]. O método hidrotérmico [30] e eletroquímico [31] foram realizados pela primeira vez em 1998 e 1999. Os NaTNT exibem características que melhoram significativamente o processo de fotocatalise. Dependendo do método de síntese, estas características incluem, uma maior área superficial e maior volume de poro e capacidade de efetuar troca iónica [27].

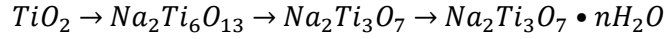
Na Tabela 1.3 são apresentados os principais métodos de produção de NaTNT.

As técnicas mais usadas atualmente na produção de NaTNT são o método hidrotérmico e eletroquímico. Estes métodos permitem a construção de materiais que têm uma morfologia controlada.

*Tabela 1.3 – Métodos de síntese de NaTNT*

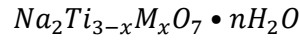
Método de síntese	Vantagens	Desvantagens	Diâmetro interno/comprimento (nm/ $\mu$ m)
Molde	-Tamanho bem controlado	- Elevado custo e instabilidade - Método de difícil aplicação	2.5–6000/0.05–200
Oxidação anódica	-Bom alinhamento e comprimento	-Uso de solventes tóxicos (e.g. HF) -Difícil separação do substrato	20–110/0.1–2.4
Hidrotérmico	-Método simples para produção em larga escala -Alta capacidade para troca iónica -Possibilidade de alterar o método de modo a conduzir a alterações úteis (e.g. dopagem) -Método pouco oneroso	-Processo moroso -Altas concentrações de hidróxido de sódio (e.g. 10M)	3–10/50–500

Durante o processo de transformação do  $TiO_2$  a titanato, este passa pelos seguintes passos [27]:



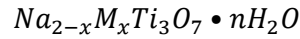
Numa síntese hidrotérmica, o  $TiO_2$  é suspenso numa solução concentrada de hidróxido de sódio e é colocada numa autoclave e submetida a temperaturas entre os 110 e 150 °C. Após a lavagem de modo a aumentar o pH, são obtidos o NaTNT com um rendimento próximo dos 100 % [27]. Estes procedimentos são cruciais para controlar a estrutura e propriedades físico-químicas dos NaTNT.

Como referido, este método permite a adição de agentes dopantes, como metais de transição. O uso de um precursor previamente dopado resultará em produtos também eles dopados com estrutura do tipo:



Onde  $x$  é a proporção de metal de transição existente na estrutura dos NaTNT.

Estes materiais permitem ainda a modificação por troca iónica, onde os iões de sódio serão trocados por iões de outros metais de transição, resultando numa estrutura do tipo:



Os NaTNT são um exemplo de bons adsorventes mesoporosos dado que, em estudos de adsorção com azoto, este condensa unicamente junto à superfície destes materiais, evidenciando a inexistência de microporos neste tipo de materiais [32, 33]. Os valores das áreas específicas dos NaTNT, usando o método de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), situa-se entre os 150 a 300  $m^2.g^{-1}$  e a distribuição dos tamanhos dos poros tem um máximo de 4 nm [32]. A área específica das nanofibras, são geralmente mais baixas que as dos nanotubos, cujos valores se situam entre os 20 e 25  $m^2.g^{-1}$ , tornando estes, menos adequados à adsorção de diversos compostos [32].

De acordo com a sua estrutura cristalina, os protões ocupam as intercamadas entre camadas de octaedros de  $TiO_6$  [32]. Dada a sua morfologia aberta, os nanotubos de titanato (NaTNT) podem ter uma boa capacidade para efetuar troca iónica. A intercalação de alguns iões alcalinos como,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  ou  $Cs^+$  assim como alguns metais de transição como  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ou  $Cd^{2+}$ , nas intercamadas, não afeta grandemente a estrutura destes, mostrando que estes mantêm-se inalterados durante o processo de troca iónica [32]. O facto de ser possível substituir todos os protões por iões alcalinos ou metais de transição, mostra que o transporte de iões através das intercamadas é bastante eficiente e que o equilíbrio entre a quantidade de iões na solução e nas intercamadas é atingido rapidamente [32].

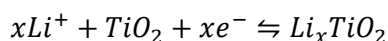
Sendo o método hidrotérmico o mais adequado para a construção de NaTNT em grandes quantidades e, com elevada capacidade de troca iónica, este foi o método escolhido para a síntese dos materiais em estudo neste trabalho.

### 1.4.2. Outras aplicações para os nanotubos de titanato

As propriedades físico-químicas dos NaTNT permitem que estes materiais tenham uma elevada gama de aplicações. Estas podem variar entre a separação e armazenamento de hidrogénio, o uso em baterias de lítio, construção de células solares, e em catálise, eletrocatalise e fotocatalise [32].

A capacidade que os NaTNT têm para reversivelmente adsorver hidrogénio molecular numa gama de temperaturas que varia entre os -196 a 125 °C, permite a sua aplicação no armazenamento de hidrogénio [32]. A capacidade de adsorção de 1,5 moléculas de hidrogénio por átomo de titânio a uma pressão de 200 kPa ou 1,97 atm é um resultado bastante promissor para este fim.

Os NaTNT sintetizados por oxidação anódica têm atraído atenção para a construção de baterias recarregáveis de lítio devido ao seu potencial como elétrodo negativo. Devido aos seus mesoporos abertos, há uma grande mobilidade de iões e grande capacidade de troca iónica que resulta numa capacidade de carga/descarga de aproximadamente 300 mA.h.g<sup>-1</sup>. A reação nos elétrodos nanoestruturados inclui a intercalação de iões de lítio:



Onde  $x$  é o coeficiente de inserção de lítio.

Os NaTNT têm também potencial para aplicações em DSSC (células solares sensibilizadas por corante) no entanto, a aglomeração dos nanotubos em estruturas secundárias são impedimento à sua aplicação industrial para este fim.

Pelas razões discutidas acima, proceder-se-á à tentativa de resolução do problema da contaminação das águas por metais pesados, pela adsorção destes em nanotubos de titanato. De seguida, ir-se-á estudar os NaTNT resultantes deste processo, na fotocatalise da degradação de PPCPs. Finalmente ir-se-á comparar as capacidades fotocatalíticas destes materiais, com os nanotubos de titanato dopados com os mesmos metais.



## **2.MATERIAIS E MÉTODOS**



## 2.1. Materiais, reagentes e equipamento

Neste trabalho usou-se ácido clorídrico 37 % (Sigma-Aldrich), hidróxido de amónio 25 % (Panreac), etanol  $\geq 99,8$  % (Sigma-Aldrich), solução de cloreto de titânio (III) 20 % (w/v) em 2N de ácido clorídrico (Acros Organics), cloreto de cádmio (II) diidratado (Carlo Erba), cloreto de chumbo (II) (Merck), cloreto de cobre (II) diidratado (Merck), cloreto de crómio (III) hexaidratado (AnalaR), cloreto de mercúrio (II) (Carlo Erba), cloreto de níquel (II) hexaidratado (Merck), cloreto de manganês (II) tetraidratado (Merck), ácido tereftálico (ácido benzeno-1,4-dicarboxílico) 98 % (Sigma-Aldrich), cafeína (1,3,7-trimetilxantina) 99 % (Sigma-Aldrich), sulfametazina (4-amino-N-(4,6-dimetil-2-pirimidimil)benzosulfamida)  $\geq 99$  %.

Os equipamentos que foram utilizados neste trabalho foram uma estufa (Nabertherm P330), um espectrofotómetro (Shimadzu UV-2600), uma centrífuga (Selecta Centro-8), um espectrómetro fotoeletrónico de raios-X (Kratos Axis Ultra HSA), um analisador de áreas específicas (Quantachrome Instruments, Nova Station), um espectrofluorímetro (Horiba Jobin Yvon) e um microscópio eletrónico de transmissão (Hitachi H-8100 II).

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Preparação do precursor

Na preparação dos NaTNT, usou-se um método idêntico ao descrito por E. K. Ylhäiken *et al* [34].

Para a preparação do precursor de titanato amorfo diluíram-se 25 mL de uma solução de  $\text{TiCl}_3$  em 125 mL de uma solução de HCl (2M; 20,5 mL). A esta solução foram adicionadas, gota-a-gota, 500 mL de uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (4M; 268,5 mL) sob agitação vigorosa, de modo a que a solução violeta se converta numa solução incolor com uma suspensão branca. Esta suspensão foi deixada a repousar durante a noite à temperatura ambiente. Seguidamente, esta suspensão foi sucessivamente filtrada e lavada com água desionizada, de modo a remover o excesso de iões  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NH}_4^+$ .

### 2.2.2. Preparação do precursor dopado

Para a preparação de precursor dopado a 5 % com um metal de transição, procedeu-se da seguinte forma. Diluíram-se 25 mL da solução de  $\text{TiCl}_3$  em 125 mL de uma solução de HCl (2M; 20,5 mL). Nesta solução, foram dissolvidos os respetivos sais de metais utilizados.

Na Tabela 2.1 apresenta-se a massa dos sais de metais de transição dissolvida.

*Tabela 2.1 – Metais usados na dopagem dos NaTNT e respectivas massas*

Sal usado	Quantidade adicionada de íon metálico (mmol)	Massa (g)
$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1,945	0,4629
$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$		0,3850
$\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		0,5184
$\text{CuCl}_2$		0,3315

A esta solução foi adicionada gota-a-gota, uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (4M; 268,5 mL) sob agitação vigorosa, para que a solução violeta se torne numa solução incolor com uma suspensão amarelo-pálido, castanha, verde-escuro ou azul-céu, se a solução contiver,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Cu}^{2+}$ , respetivamente. Estas suspensões foram deixadas a repousar durante a noite à temperatura ambiente. Ao fim deste período procedeu-se de forma idêntica à descrita na preparação do precursor não dopado.

### 2.2.3. Preparação dos nanotubos de titanato (NaTNT)

Para a preparação dos NaTNT, aproximadamente 5 g do precursor anteriormente preparado foram suspensos em 45 mL de uma solução aquosa de  $\text{NaOH}$  (10 M; 18,0 g) e em 20 mL de etanol  $\geq 99,8 \%$  e colocados numa autoclave. Após a autoclave ser conveniente selada, esta foi colocada numa estufa a 120 °C durante 48 horas. Passadas as 48 horas e tendo as autoclaves arrefecido, os nanotubos foram sucessivamente filtrados e lavados com água desionizada até atingir-se pH 7 no sobrenadante. Finalmente os NaTNT foram completamente secos e pulverizados.

### 2.2.4. Modificação dos nanotubos por troca iónica, NaTNT(M)

Para a preparação dos NaTNT modificados por troca iónica, foram preparados 100 mL de várias soluções aquosas de metais pesados, como indicado na Tabela 2.2.



Tabela 2.2 – Concentração e fontes dos metais usados na síntese dos NaTNT(M)

Amostra	Sal usado	Concentração inicial (ppm) *
NaTNT(Hg)	HgCl <sub>2</sub>	190,206
NaTNT(Cr)	CrCl <sub>3</sub>	14,500
NaTNT(Pb)	PbCl <sub>2</sub>	33,639
NaTNT(Cu)	CuCl <sub>2</sub>	6,159
NaTNT(Cd)	CdCl <sub>2</sub>	18,392
NaTNT(Mn)	MnCl <sub>2</sub>	6,772
NaTNT(Ni)	NiCl <sub>2</sub>	7,825

\*Obtida por adsorção atômica

A cada uma destas soluções, foram suspensos 100 mg de NaTNT anteriormente preparados. Cada suspensão foi submetida a agitação durante 24 horas. De modo a estudar a cinética de adsorção dos metais pesados pelos NaTNT, foram recolhidas alíquotas a 0, 5, 15, 30, 45, 60, 75, 120, 180, 240 e 1440 minutos. Estas foram centrifugadas a 3 500 rpm durante 10 minutos e analisadas por absorção atômica.

Para averiguar a estabilidade à radiação dos materiais preparados, efetuou-se um ensaio de estabilidade. Inicialmente prepararam-se suspensões de NaTNT(M) em 100 mL de água destilada sob agitação. Estas suspensões foram então submetidas a irradiação UV-vis por 1 hora. De seguida, estas soluções foram recuperadas e centrifugadas a 3 500 rpm por 10 minutos de modo a separar o sólido do sobrenadante. O sobrenadante foi analisado por EAA e o sólido foi analisado por DRX.

## 2.3. Métodos de caracterização instrumental

### Difração de raios-X de pós

O método de difração de raios-X de pós é largamente usado na determinação da estrutura de sólidos moleculares ou iónicos. A razão pela qual os raios-X foram escolhidos como fonte de radiação para esta técnica foi o seu comprimento de onda ser da mesma ordem de grandeza dos parâmetros de rede. Como consequência, a difração é observada quando há uma interação da radiação com um arranjo de átomos num sólido [25].

Um difratómetro de raios-X usualmente consiste numa fonte monocromática de raios-X, num suporte que permita a variação do ângulo de incidência dos raios e um detetor. Os raios-X são difratados pelos eletrões existentes nas camadas mais internas do átomo.

Se uma onda for refratada por um átomo da primeira camada e uma segunda onda refratada por um átomo da segunda camada as ondas refratadas só estarão em fase se a diferença da distância viajada for igual a um múltiplo do comprimento de onda ( $n\lambda$ ). Se o espaçamento da malha for  $d$ , recorrendo à trigonometria, temos que a diferença da distância viajada pelas duas ondas igual a  $2d.\sin\theta$  [25].

Para duas ondas colimadas temos que

$$n\lambda = 2d.\sin\theta$$

Esta relação entre o comprimento de onda dos raios incidentes e o espaçamento da malha de um cristal é conhecido como lei de Bragg, e é a base do funcionamento da técnica de raios-X. Os dados da refração são recolhidos numa gama de valores de  $\theta$  [25].

As condições usadas nas análises estruturais de todas as amostras foram:

- Intervalo  $2\theta$  de  $7^\circ$  a  $70^\circ$
- Passo entre análises de  $0,0170^\circ 2\theta$ ;
- Tempo entre passos de 200,0250 s;
- *Slit* fixa de  $1/4$ ;
- Diâmetro da amostra de 10,00 mm;
- Ânodo de cobre ( $\lambda = 0,154184$  nm);
- Configuração do gerador - 40 kV e 30 mA;
- Raio do goniómetro de 240,00 mm;
- Distância do foco divergente da *slit* de 91,00 mm.
- Intervalo de  $70^\circ$ .

As amostras foram preparadas comprimindo os pós sobre um suporte de silício.

## **Espectroscopia de absorção atômica**

A espectroscopia de absorção atômica (EAA) é um dos métodos analíticos mais usados na quantificação de elementos metálicos devido à sua simplicidade, eficiência e custo relativamente baixo [35]. Na EAA, uma fonte externa de radiação incide sobre o vapor do analito. Se a radiação incidente tiver um comprimento de onda apropriado, esta poderá ser absorvida pelos átomos do analito e promovê-lo a estados excitados. Após alguns nanossegundos, os átomos relaxam para o seu estado fundamental, transmitindo o excesso de energia para outros átomos ou moléculas do meio.

Neste trabalho, foi usado um atomizador de chama. Este contém um nebulizador pneumático que nebuliza a solução que é depois introduzida num queimador. A fonte de radiação mais útil para a aplicação deste método, é a lâmpada de cátodo oco. Esta é provida de uma ânodo de tungsténio e de um cátodo cilíndrico, fabricado com o metal que se pretende analisar ou que sirva de suporte para um recobrimento com esse metal. Estes componentes são selados num tubo de vidro, contendo um gás inerte a pressões entre 1 e 5 torr. A aplicação de cerca de 300 V através dos elétrodo leva à ionização do gás inerte e à geração de corrente elétrica. Quando o potencial é suficientemente alto, os catiões do gás inerte chocam com o cátodo com energia suficiente para desalojar alguns átomos do metal produzindo uma

nuvem atômica. Os átomos desalojados encontram-se no estado excitado e, ao voltarem ao seu estado fundamental, emitem radiação nos comprimentos de onda característicos.

A radiação da lâmpada de cátodo oco é dividida em dois feixes, um que passará pela chama e outro ao redor da mesma. Estes dois feixes passam por um monocromador e posteriormente para o detetor. A intensidade de emissão de radiação é proporcional à concentração de um determinado metal no analito.

Na Tabela 2.3 encontra-se os parâmetros usados na análise de cada metal em solução, durante este trabalho.

*Tabela 2.3 – Parâmetros utilizados nas análises por absorção atômica*

	<b>Hg</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>
<b>λ (nm)</b>	253,7	357,9	283,3	324,8	228,8	279,5	232,0
<b>Fenda (mm)</b>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2	0,2
<b>Combustível</b>	Ar/etileno	N <sub>2</sub> O/etileno	Ar/etileno	Ar/etileno	Ar/etileno	Ar/etileno	Ar/etileno
<b>I (mA)</b>	5,0	8,0	5,0	4,0	3,0	9,0	11,0

## Espectroscopia de refletância difusa

A espectroscopia de refletância difusa é um método muito usado para determinar os hiatos óticos de amostras sólidas. Quando a luz incide sobre a amostra, esta é refletida em todas as direções [36]. Quando a luz passa pela amostra, esta perde intensidade quando ocorre absorção. Como resultado, um espectro de refletância difusa pode ser interpretado como um espectro de transmissão. A quantidade de luz transmitida decresce, quando a amostra consegue absorver a luz incidente logo os fótons com maior comprimento de onda que a amostra consegue absorver possuem a mesma energia que o hiato ótico da amostra.

Uma forma de converter o espectro de refletância para um espectro de absorção, de modo a facilitar a determinação do hiato ótico, é através da função de Kubelka-Munk dada por:

$$f(R) = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d} = \frac{K}{S}$$

onde  $R_d$  é a refletância absoluta,  $K$  é o coeficiente de absorção e  $S$  é o coeficiente de dispersão. Devido à dificuldade de medição da refletância absoluta, é medida uma refletância relativa a um padrão como KBr, KCl ou BaSO<sub>4</sub>.

Os espectros de refletância difusa foram determinados entre os comprimentos de onda de 200 e 1 400 nm, com um passo de 2 nm e um tempo de aquisição de 1 s por passo. A referência usada foi o sulfato de bário.

## Microscopia eletrónica de transmissão

O microscópio eletrónico de transmissão opera nos mesmos princípios básicos de um microscópio ótico. O que pode ser visto por um microscópio ótico é limitado pelo comprimento de onda da luz. O microscópio eletrónico de transmissão usa um feixe de eletrões, em vez de luz visível, e o seu comprimento de onda é muito mais baixo que torna possível obter uma maior resolução que um microscópio ótico [37]. Com esta técnica, é possível observar objetos na ordem do  $10^{-10}$  m (Å).

Na Figura 2.1 está apresentado um esquema de um microscópio eletrónico de transmissão [37]

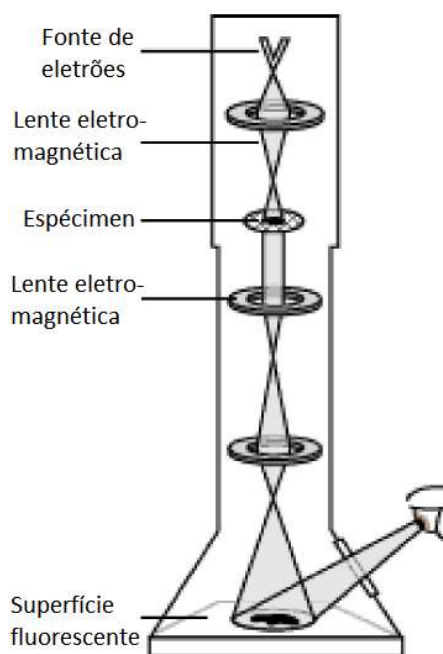


Figura 2.1 – Esquema de um microscópio eletrónico de transmissão

Um fluxo de eletrões é emitido do topo no microscópio e é propagado através do vácuo na coluna do microscópio. Lentes eletromagnéticas são usadas para focar os eletrões num feixe estreito. O feixe de eletrões incide então no espécimen a estudar e dependendo da densidade e espessura da amostra, os eletrões são dispersados pelo feixe. Os eletrões que não foram dispersados atingem uma superfície fluorescente que revela a “sombra” do espécimen com a variação da intensidade da mesma de acordo com a variação da densidade e espessura do mesmo. A imagem pode ser estudada pelo operador ou fotografada.

A análise por TEM foi realizada no Instituto Superior Técnico – Universidade de Lisboa, com o equipamento a operar a 200 kV. A preparação de amostras neste trabalho consistiu na deposição de uma suspensão das diversas amostras, numa grelha de cobre perfurada.

## Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

A espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) é uma das técnicas de análise de superfícies mais usadas, dado que esta pode ser aplicada a uma elevada gama de materiais e por providenciar informação quantitativa e natureza química sobre a superfície do material estudado. A profundidade média de análise por XPS é de 5 nm [38].

Na Figura 2.2 é apresentado um esquema de funcionamento do analisador por XPS.

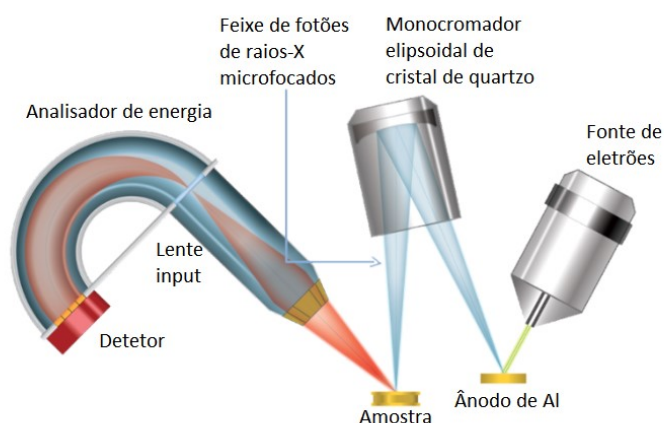


Figura 2.2 – Esquema de um espectrómetro de fotoeletrônica por raios-X

A aquisição de dados é geralmente feita pela excitação da superfície por raios-X gerados a partir de um ânodo de alumínio, resultando na emissão de fotoelétrons pela superfície em estudo [38]. Pela intensidade da banda do fotoelétrão, pode ser determinada a identidade, o estado químico e a quantidade de cada elemento.

A fonte de raios-X usada foi um ânodo de alumínio, a energia da fonte de raios-X foi de 15 kV (90 W), com as lentes em modo híbrido e com uma carga de 2,95 eV. As amostras foram analisadas sob a forma de pastilhas prensadas.

## Espectroscopia eletrônica de UV-vis

A espectrofotometria eletrônica é um método usado para detetar e quantificar substâncias que absorvam radiação ultravioleta ou visível.

Um espectrofotómetro é um instrumento que utiliza um monocromador, juntamente com um transdutor, para converter as intensidades de radiação em sinais elétricos. Estes permitem a determinação da razão das intensidades de dois feixes, de modo a medir a absorvância.

A grandeza da atenuação da radiação é dependente da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção. À medida que a luz atravessa um meio que

contenha um analito que absorva, o decréscimo da intensidade ocorre na medida que o analito é excitado. Segundo a lei de Lambert-Beer e para baixas concentrações, a absorvância é diretamente proporcional à concentração da espécie segundo a expressão:

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon bc$$

onde A é a absorvância,  $I_0$  é a intensidade inicial do feixe, I é a intensidade do feixe após ter passado pela amostra, b é o percurso ótico, c é a concentração do analito na amostra e  $\epsilon$  é a constante de absortividade molar, relacionada com a natureza do analito.

A absorvância das amostras de cafeína, em solução aquosa, foi determinada entre os 200 e os 500 nm, com um tempo de aquisição de 1 s e um passo de 2 nm. A absorvância das amostras de SMZ, em solução aquosa, foi determinada entre os 200 e os 600 nm, com um tempo de aquisição de 1 s e um passo de 2 nm. Em ambos os casos foram usadas *cuvettes* de quartzo com 1 cm de caminho.

## Espectroscopia de fluorescência

A fluorescência é um processo de fotoluminescência no qual os átomos ou moléculas são excitados por absorção de radiação eletromagnética. As espécies excitadas então relaxam ao estado fundamental, libertando o excesso de energia sob a forma de fótons. A fluorescência molecular é medida excitando-se a amostra no comprimento de onda de excitação, e medindo-se a emissão a um comprimento de onda de fluorescência.

A aquisição do espectro de emissão do TPA, usando células de quartzo, foi feito entre 320 nm e 575 nm, com um incremento de 1 nm, tempo de integração de 0,2 s e *slit* de 1,5.

## Método de Brunauer, Emmett e Teller

O método de B.E.T pode ser usado para determinar a área específica de materiais. As amostras devidamente secas em vácuo e a 150 °C. O volume de gás adsorvido na superfície das partículas é medido a uma temperatura igual à temperatura de ebulição do azoto (75,4 K). A quantidade de gás adsorvido é correlacionada com a área total adsorvida, incluindo os poros na superfície.

A área específica é determinada pela adsorção física de um gás à superfície e através do cálculo da quantidade de adsorbatos que corresponde a uma monocamada do mesmo. A adsorção resulta das forças de van der Waals entre o adsorbatos e a superfície do adsorvente.

Os dados são tratados segundo a equação de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.):

$$\frac{1}{\left[V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1\right)\right]} = \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C}$$

onde P (Pa) é a pressão parcial de vapor do adsorbatos em equilíbrio com a superfície a 77,4 K, P<sub>0</sub> (Pa) é a pressão de saturação do adsorbatos V<sub>a</sub> (mL) é o volume de gás adsorvido a pressão e temperatura padrão (273,15 K, 1,013×10<sup>5</sup> Pa), V<sub>m</sub> (mL) é o volume de gás adsorvido a temperatura e pressão padrão de modo a produzir uma monocamada na superfície do analito e C é uma constante adimensional, relacionada com a entalpia de adsorção do adsorbatos na amostra.

Um valor de V<sub>a</sub> é medido a não menos de três valores de P/P<sub>0</sub> e o valor de

$$\frac{1}{\left[V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1\right)\right]}$$

é representado num gráfico contra o valor de P/P<sub>0</sub>. Este gráfico deve ser aproximadamente linear na gama de pressões relativas de 0,05 a 0,3. Destes resultados, o declive, que é igual a

$$\frac{C - 1}{V_m C}$$

e a interceção que é a igual a;

$$\frac{1}{V_m C}$$

são determinadas pelo método dos mínimos quadrados. Destes procedimentos, V<sub>m</sub> é determinado como o inverso da soma do declive com a interceção, enquanto C é determinado como a razão entre o declive e a interceção. Com estes valores a área superficial é determinada com a equação:

$$S = \frac{V_m N_a}{m \times 22400}$$

onde N<sub>a</sub> é a constante de Avogadro, m é a massa da amostra e 22400 é o volume ocupado por uma mole de adsorbato a temperatura e pressão padrão.

O tempo de degaseificação e secagem da amostra foi de 2 horas e 30 minutos, a temperatura foi de 150 °C, o adsorbato utilizado foi o azoto e a temperatura do banho foi de 77,3 K.

## 2.4. Potencial fotocatalítico

### 2.4.1. Capacidade de geração de radicais hidroxilo

Para avaliar a capacidade de catalisar a produção de radicais hidroxilo das amostras preparadas, usou-se o método semelhante ao de Ishibashi *et al* [39]. Neste método recorre-se a uma molécula-sonda, neste caso o ácido tereftálico (TPA), que irá captar os radicais hidroxilo que se formem à superfície dos NaTNT durante a irradiação. Com este processo gera-se ácido 2-hidroxitereftálico (HTPA), uma substância fluorescente. A reação de hidroxilação do TPA está representado na Figura 2.3.

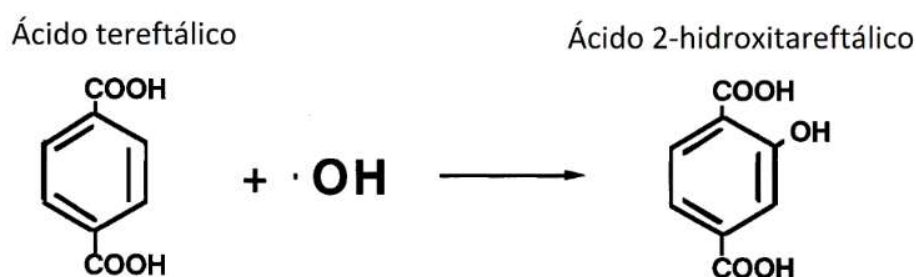


Figura 2.3 – Reação entre o TPA e os radicais hidroxilo resultando na formação de HTPA

Experimentalmente, prepararam-se 100 mL de uma solução, dissolvendo TPA (49,839 mg; 3 mM) numa solução aquosa de hidróxido de sódio (40,0 mg; 10 mM). Nesta solução foram suspensos 10 mg do material em estudo. Após 30 minutos sob agitação no escuro, esta suspensão foi sujeita a radiação UV-vis, originária de uma lâmpada de mercúrio. Foram recolhidas alíquotas desta suspensão aos 0, 5, 10, 15, 20 e 30 minutos de irradiação. Após serem centrifugadas a 3 500 rpm durante 10 minutos, foram analisadas por fluorescência.

### 2.4.2. Capacidade de degradação de cafeína

De modo a estudar a capacidade das amostras para catalisarem a degradação de cafeína, foram preparados 150 mL de uma solução aquosa de cafeína (25 ppm; 3,75 mg). Nesta solução, foram suspensos 20 mg do material em estudo. Após 1 hora sob agitação no escuro, para atingir o equilíbrio de absorção, a solução foi submetida a radiação e foram recolhidas alíquotas aos 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 minutos de irradiação. Estas foram centrifugadas a 3 500 rpm durante 10 minutos e foram analisadas por espectroscopia de UV-vis.



### **2.4.3. Capacidade de degradação de sulfametazina**

Para o estudo da capacidade das amostras para degradarem a SMZ foram preparados 150 mL de uma solução aquosa de SMZ (25 ppm; 3,75 mg). Nesta solução, tal como no caso da cafeína, foram preparadas suspensões com 20 mg do material em estudo. Após 1 hora no escuro sob agitação, a solução foi submetida a radiação e foram recolhidas alíquotas aos 0, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos de irradiação. Estas foram centrifugadas a 3 500 rpm por 10 minutos e foram analisados por espectroscopia de UV-vis.



### **3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS POR TROCA IÔNICA**



### 3.1. Capacidade de adsorção dos nanotubos de titanatos

Os testes à capacidade de adsorção de metais pesados em nanotubos de titanatos, foram efetuados suspendendo aproximadamente 100 mg de NaTNT em 100 mL de várias soluções aquosas de nitrato de mercúrio II, nitrato de cromo II, nitrato de chumbo II, cloreto de cobre II, cloreto de cádmio II, cloreto de manganês II e cloreto de níquel II durante 24 horas. Na Tabela 3.1 é apresentada a massa de NaTNT testada para cada metal assim como a concentração de metal em ppm. Para o cálculo das concentrações recorreu-se às retas de calibração presentes no anexo III.

*Tabela 3.1 – Concentrações iniciais das soluções dos metais e massa de NaTNT usados nos ensaios de adsorção*

	Concentração inicial (ppm) *	Massa de NaTNT inicial (mg)
<b>Hg<sup>2+</sup></b>	190,206	102,2
<b>Cr<sup>3+</sup></b>	14,500	100,6
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	33,639	101,2
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	6,159	99,8
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	18,392	109,6
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	6,772	99,9

\*Obtida por adsorção atômica

Passado o período de agitação, as suspensões foram centrifugadas a 3 500 rpm durante 5 minutos e, foi recolhido o sobrenadante de cada uma das suspensões. De seguida as soluções foram analisados por EAA, de forma a possível determinar a quantidade de metais que não foram adsorvidos.

Na Tabela 3.2 são apresentadas as concentrações iniciais e dos sobrenadantes assim como a quantidade que foi adsorvida pelos NaTNT considerando que, todos os iões que não se encontram no sobrenadante, após este teste, foram adsorvidos pelos NaTNT.

*Tabela 3.2 – Concentração e quantidade adsorvida dos iões metálicos*

	Concentração inicial (ppm)	Concentração no sobrenadante (ppm)	Massa adsorvida (mg)	Massa de metal removida pelos NaTNT (mgg <sup>-1</sup> )	Eficiência de remoção (%)
<b>Hg<sup>2+</sup></b>	190,206	114,568	7,563	74,002	39,8
<b>Cr<sup>3+</sup></b>	14,500	8,650	0,585	5,815	40,3
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	33,639	10,009	2,363	23,350	70,2
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	6,159	0,211	0,594	5,952	96,6
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	18,392	1,879	1,651	15,064	89,8
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	6,772	0,594	0,618	6,186	91,3
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	7,825	1,650	0,617	5,782	78,9

Por análise da Tabela 3.2 pode concluir-se que o metal que mais foi adsorvido foi o  $\text{Hg}^{2+}$ , contudo este metal apresenta a menor eficiência de remoção (39,8 %). Por outro lado, os metais que menos foram adsorvidos foram o  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . A maior eficiência de remoção verificou-se para o  $\text{Cu}^{2+}$ .

## 3.2. Ensaio de estabilidade

Procedeu-se à avaliação da estabilidade dos materiais modificados por troca iónica de modo a verificar se os iões metálicos se mantêm estáveis na estrutura dos NaTNT.

Após se proceder à secagem e devida caracterização destes novos materiais, estes foram suspensos em 200 mL de água desionizada e expostos à luz ultravioleta, durante uma hora e o sobrenadante resultante foi analisado posteriormente por EAA de modo a saber o teor em metais que sofreram desorção. Simultaneamente, os sólidos foram analisados por DRX, para analisar a formação, ou não, de novas fases cristalinas. Este estudo baseou-se na facto de se pretender estudar a aplicação destes materiais como fotocatalisadores.

Na Tabela 3.3 apresenta-se a concentração de metais detetados nos sobrenadantes após a realização dos testes de estabilidade. Note-se que em todos os outros casos não se detetou a presença do metal no sobrenadante, indicando a estabilidade das amostras modificadas. Das amostras preparadas por troca iónica, aquelas que se mostraram menos estáveis foram as contendo  $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . Saliente-se contudo que a percentagem de metal presente em solução, após os testes de estabilidade foi bastante reduzida.

*Tabela 3.3 – Dessorção de metais*

	<b>Massa adsorvida (mg)</b>	<b>Massa desorvida (mg)</b>	<b>Taxa de desorção (%)</b>
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	2,363	0,118	5,0
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	0,594	0,015	2,6

De modo a melhor poder comparar os resultados obtidos, calculou-se os valores da capacidade de adsorção,  $Q_e$ , a eficiência de remoção de metais,  $R_e$ , e a taxa de desorção,  $D$  [40]. Para o cálculo da capacidade de adsorção tem-se que:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_a)V}{m}$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial,  $C_a$  é a concentração do metal de transição no sobrenadante após o teste de adsorção,  $V$  é o volume de solução e  $m$  é a massa de NaTNT testada. Para o cálculo da eficiência de remoção, tem-se a seguinte expressão

$$R_e = \frac{(C_0 - C_a)}{C_0} \times 100 \%$$

Finalmente, para o cálculo da taxa de dessorção tem-se a seguinte expressão

$$D = \frac{C_d}{C_0 - C_a} \times 100\%$$

onde  $C_d$  é a concentração de metais após a exposição dos NaTNT modificados por adsorção com metais, à luz ultravioleta durante uma hora.

Os NaTNT conseguiram remover, com maior sucesso, o  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e o  $\text{Ni}^{2+}$ . O metal com o qual se obteve menor eficiência foi o  $\text{Hg}^{2+}$ . Todos os NaTNT(M) apresentam uma boa estabilidade sendo que destes, apenas o NaTNT(Pb) e o NaTNT(Cu), sofreram alguma perda do metal após terem sido submetidos a radiação.

### 3.3. Caracterização estrutural

Nesta parte, procedeu-se à avaliação das estruturas cristalinas dos materiais estudados, por difração de raios-X, de modo a verificar a existência de alterações à estrutura dos NaTNT após modificação.

O aparecimento de picos de difração a  $24,5^\circ$ ,  $28,6^\circ$ ,  $48,6^\circ$  são característicos de titanatos em nanoestruturas lamelares. O aparecimento de um pico de difração a valores de  $2\theta = 10^\circ$  é o pico relativo ao espaçamento das camadas [41].

No caso de ocorrer a diminuição do espaçamento entre as camadas resulta na migração do pico característico para valores superiores a  $10^\circ$  do ângulo  $2\theta$  [42]. Por outro lado, caso ocorra um preenchimento da distância entre as camadas, o pico de  $2\theta = 10^\circ$  tem tendência a diminuir de intensidade [43].

Para além do pico relativo à distância entre as camadas, é necessário ter em atenção os sinais relativos à estrutura dos nanotubos, sendo que a estrutura usual destes é em titanatos. Os sinais característicos desta estrutura aparecem a  $2\theta$  igual a  $24,5^\circ$ ,  $28,6^\circ$ ,  $48,6^\circ$ .

Na Figura 3.1 apresenta-se um difratograma de uma amostra de NaTNT.

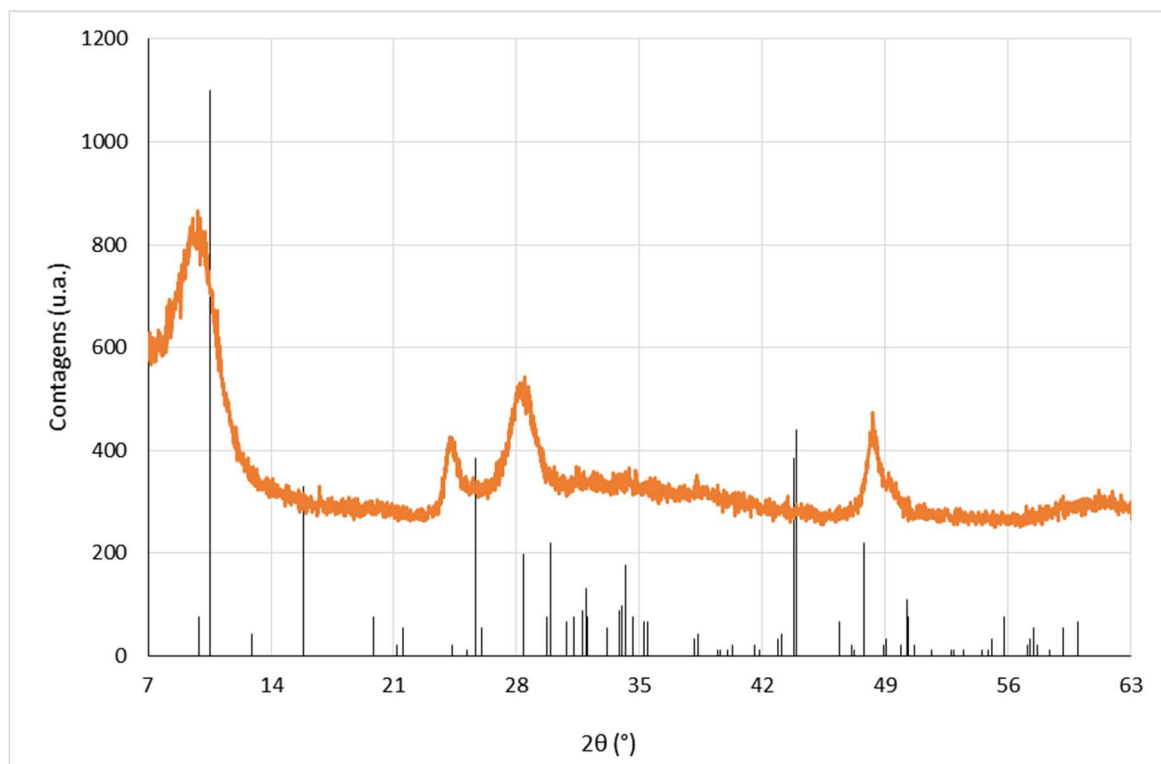


Figura 3.1 – Difratoograma de NaTNT e a file da estrutura dos titanatos (31-1329)
















Alguns picos referentes à estrutura dos titanatos não aparecem nos nanotubos de titanato devido ao pequeno tamanho da partícula. No entanto os três picos de difração correspondentes a titanatos em estrutura lamelar, encontram-se presentes no difratograma.

Na avaliação do sucesso do processo de adsorção de metais de transição pelos NaTNT uma das primeiras observações é a mudança de cor.

Na Tabela 3.4 encontram-se as fotografias das amostras antes e depois de submetida a troca iônica. Como se pode observar na tabela anterior, houve alterações ao aspeto dos NaTNT dependendo do metal que neles se adsorveu. Na tabela anterior observa-se que as maiores variações de cor, após os NaTNT terem sido submetidos a troca iônica foram, por ordem decrescente, NaTNT(Cr), NaTNT(Cu), NaTNT(Mn) e NaTNT(Ni), NaTNT(Cd), NaTNT(Pb) e NaTNT(Hg). Os materiais onde se observaram alterações após terem sido submetidos a irradiação foram os NaTNT(Mn), NaTNT(Ni), NaTNT(Hg) e NaTNT(Pb).



Tabela 3.4 – Fotografias das amostras antes e depois de serem submetidas a troca iônica e ao teste de estabilidade

	Após troca iônica		Depois da irradiação	
<b>Não-modificados</b>				
<b>NaTNT(Hg)</b>				
<b>NaTNT(Cr)</b>				
<b>NaTNT(Pb)</b>				
<b>NaTNT(Cu)</b>				
<b>NaTNT(Cd)</b>				
<b>NaTNT(Mn)</b>				
<b>NaTNT(Ni)</b>				

Na Figura 3.2 são apresentados os difratogramas da amostra NaTNT antes e após ter sido submetida à adsorção por  $\text{Hg}^{2+}$ . Para efeitos de comparação, é também apresentado o difratograma da amostra NaTNT(Hg) após ter sido submetida ao ensaio de estabilidade (1 hora sob radiação UV-vis).

Os difratogramas mostram que os picos referentes à estrutura em titanatos mantêm-se após a modificação por troca iônica e após a irradiação.

Nos difratogramas dos NaTNT(Hg) antes e depois da irradiação, observa-se também que houve um decréscimo da intensidade do pico a  $10^\circ$ , comparando com o NaTNT, indicativo que a distância entre as camadas aumentou, significando que houve substituição dos  $\text{Na}^+$  por  $\text{Hg}^{2+}$ . No caso do material após os testes de estabilidade, nota-se que houve um decréscimo da intensidade do pico a  $10^\circ$ , mostrando que não houve perda significativa de  $\text{Hg}^{2+}$  para a solução.

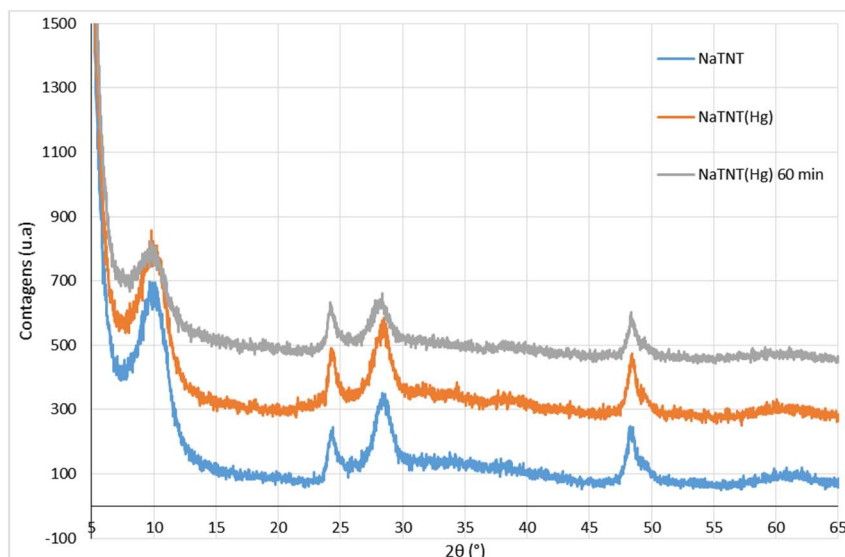


Figura 3.2 – Difratograma dos NaTNT e dos NaTNT(Hg) antes e depois da irradiação

Após análise dos difratogramas de todas as amostras modificadas por troca iônica (anexo II) conclui-se que todas se comportam de forma idêntica à amostra NaTNT(Hg).

### 3.3.1. Cinética de adsorção

Nesta fase, estudou-se a cinética de adsorção dos diversos metais, de modo a determinar o tempo necessário à adsorção dos mesmos. Quanto menor for o tempo necessário à adsorção da maioria dos metais em solução, mais viáveis os NaTNT serão para a remoção de metais das águas. No anexo III, pode-se encontrar as retas de calibração usadas para determinar a concentração de cada metal em solução.

Na Figura 3.3 apresenta-se o gráfico com a cinética de adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$ , pelos NaTNT em 24 horas

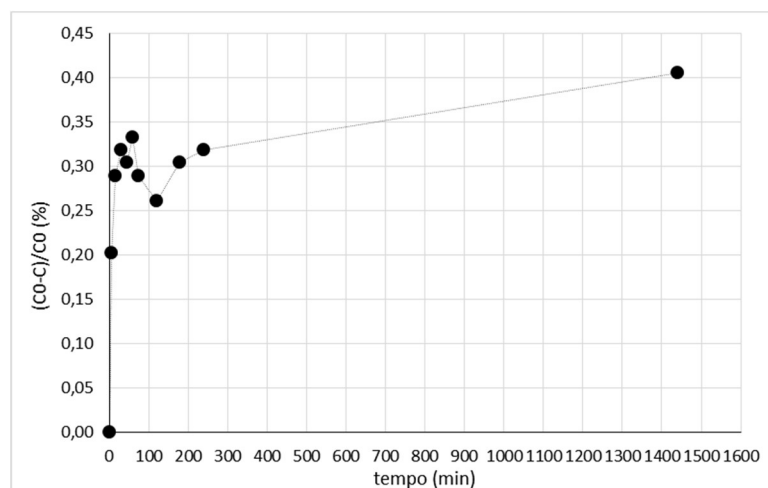


Figura 3.3 – Cinética de adsorção de íons  $\text{Ni}^{2+}$  na estrutura dos NaTNT

Os NaTNT adsorveram apenas cerca de 40 % do conteúdo em  $\text{Ni}^{2+}$  no entanto, há um aumento constante da quantidade de níquel adsorvido podendo-se concluir que, o equilíbrio pode ter sido atingido entre as 4 horas e as 24 horas. Foi necessário analisar alíquotas intermédias de modo a averiguar quando o equilíbrio entre os  $\text{Ni}^{2+}$  e o NaTNT(Ni), é atingido.

Na Figura 3.4 é apresentada a cinética de adsorção de  $\text{Mn}^{2+}$ , pelos NaTNT em 24 horas

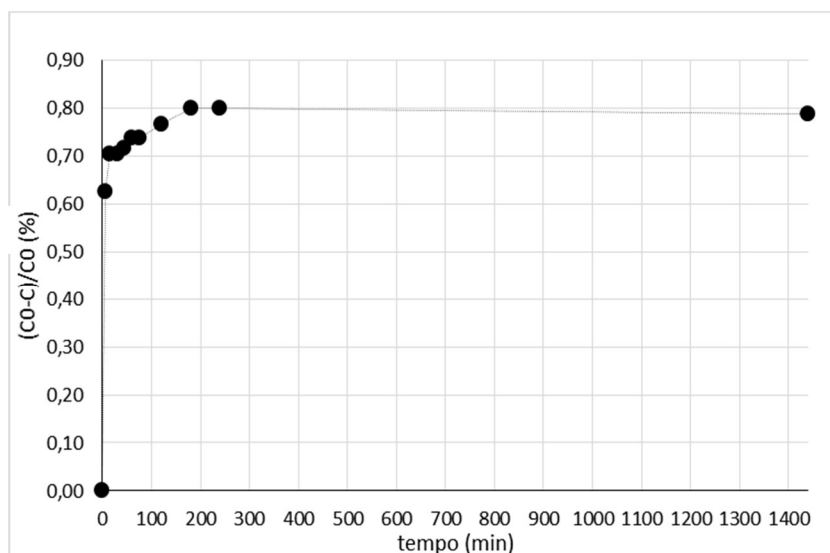


Figura 3.4 – Cinética de adsorção de iões  $\text{Mn}^{2+}$  na estrutura dos NaTNT

Os NaTNT adsorveram cerca de 80 % da totalidade de iões  $\text{Mn}^{2+}$  presentes na solução, tendo atingido o equilíbrio entre os iões  $\text{Mn}^{2+}$  e o complexo NaTNT(Mn) por volta dos 180 minutos.

Na Figura 3.5 é apresentada a cinética de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  nas intercamadas dos NaTNT, em 24 horas.

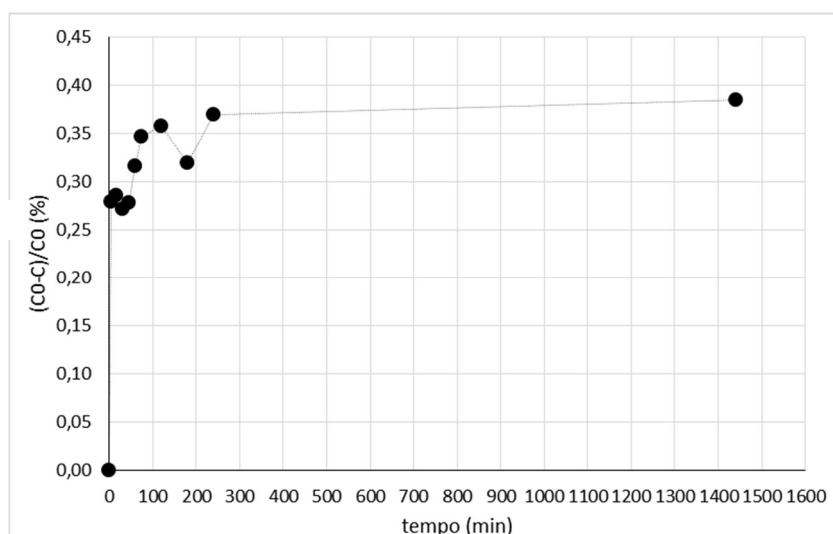


Figura 3.5 – Cinética de adsorção de iões  $\text{Cr}^{3+}$  na estrutura dos NaTNT

Os NaTNT adsorvem cerca de 40 % do  $\text{Cr}^{3+}$  presente na solução. O equilíbrio entre o  $\text{Cr}^{3+}$  e o complexo NaTNT(Cr) é atingido por volta dos 240 minutos

Na Figura 3.6 encontra-se a cinética de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ , nas intercamadas dos NaTNT.

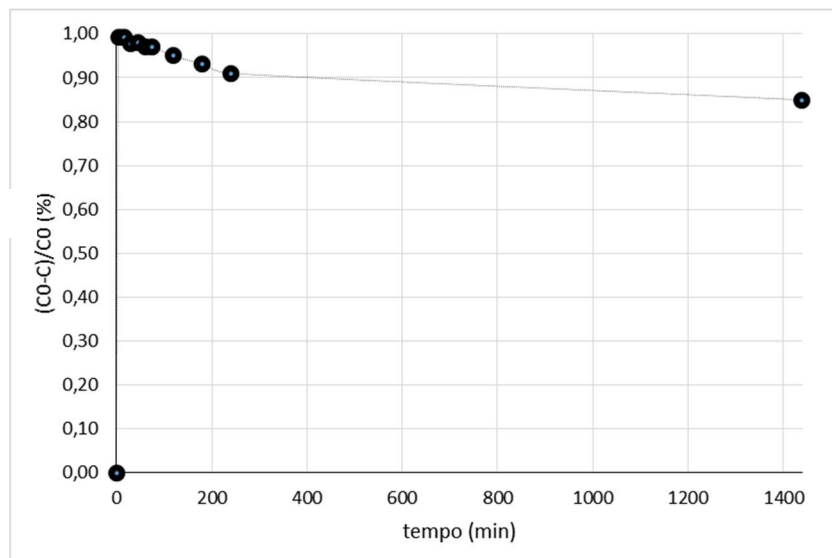


Figura 3.6 – Cinética de adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na estrutura dos NaTNT

Nos primeiros 5 minutos de adsorção, quase a totalidade dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  são adsorvidos sendo que, a partir de então, os íons  $\text{Cu}^{2+}$  não sendo libertados para a solução.

Foi atingido o equilíbrio entre a quantidade de íons dentro e fora das intercamadas dos NaTNT. Destes casos, o que atinge o equilíbrio mais rapidamente é a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 3.4. Caracterização eletrónica

A caracterização eletrónica das amostras modificadas por troca iónica foi feita com recurso à espectroscopia de refletância difusa (DRS). De modo a converter os valores de refletância para absorvância, foram calculados os coeficientes de Kubelka-Munk, usando a seguinte expressão

$$KM = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d}$$

onde KM é o coeficiente de Kubelka-Munk e  $R_d$  é a contagem em valores absolutos de refletância.

Na Figura 3.7 apresentam-se os espectros de absorvância das amostras NaTNT e NaTNT(Pb) antes e após o teste de estabilidade. Um exemplo do cálculo do hiato ótico apresenta-se no anexo I.

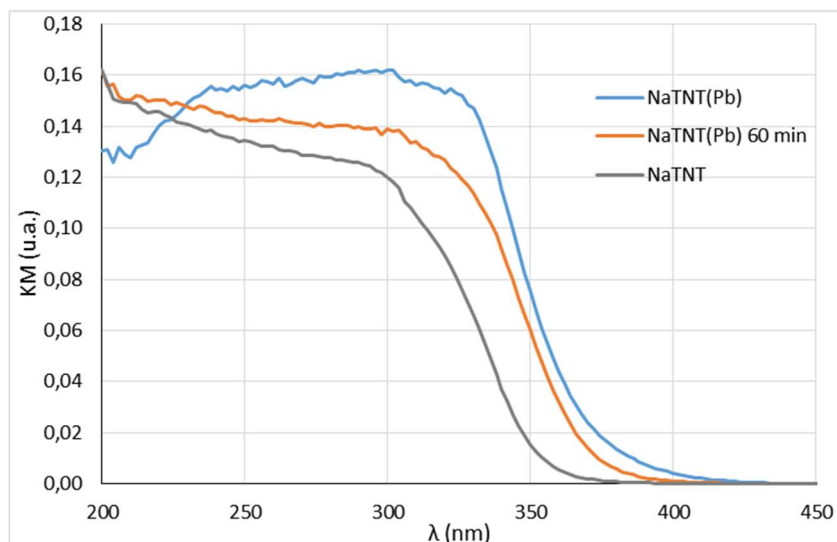


Figura 3.7 – Espectros de absorvância dos NaTNT e dos NaTNT(Pb) antes e depois dos testes de estabilidade

Observa-se que a presença de íons  $Pb^{2+}$ , na estrutura dos NaTNT, permite que as amostras absorvam radiações com menos energia que os NaTNT, o que poderá permitir que haja uma maior formação de pares  $e^-/h^+$ . Após os testes de estabilidade, observa-se uma diminuição da gama de radiação que as amostras absorvem.

Na Figura 3.8 apresentam-se os espectros de absorção dos espectros da amostra NaTNT(Mn) antes e depois dos testes de estabilidade bem como o de amostra NaTNT.

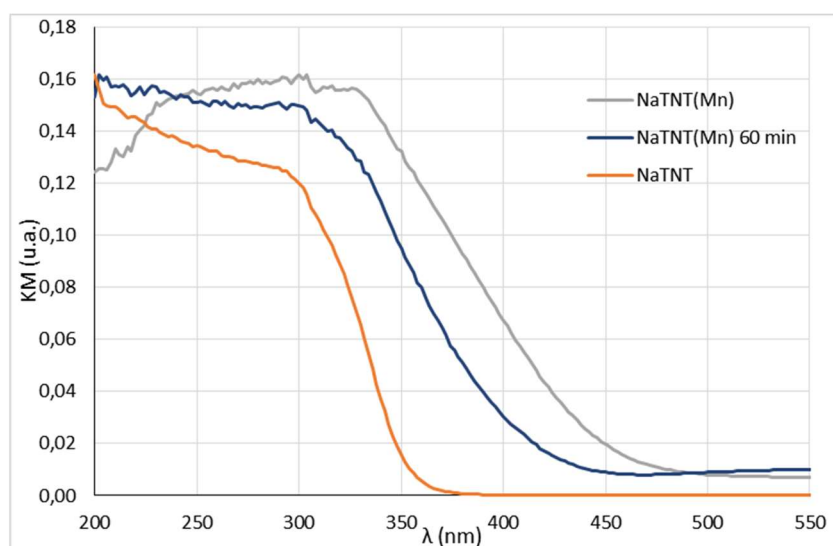


Figura 3.8 – Espectros de absorvância dos NaTNT e NaTNT(Mn) antes e depois dos testes de estabilidade

Observa-se nestes espectros que a substituição dos íons  $Na^+$  por íons  $Mn^{2+}$ , permite que estes materiais absorvam radiação com energias muito inferiores à que é absorvida pelos NaTNT, permitindo um incremento das capacidades fotocatalíticas. Após os ensaios de estabilidade à luz UV-vis, houve uma diminuição notória da gama de radiações adsorvidas.

Na Figura 3.9 apresentam-se os espectros de absorvância do NaTNT e do NaTNT(Cu) antes e depois dos testes de estabilidade.

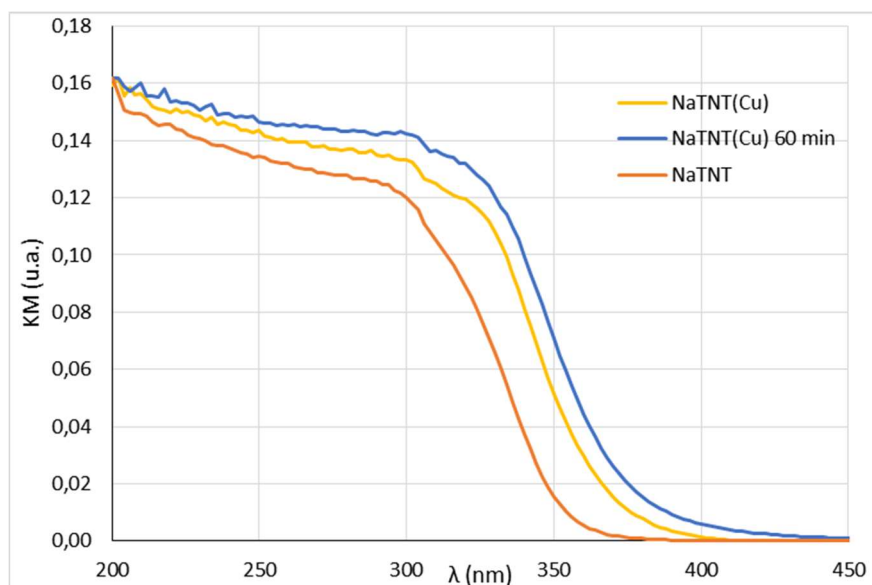


Figura 3.9 – Espectros de absorvância dos NaTNT e dos NaTNT(Cu) antes e depois dos testes de estabilidade

Observa-se um aumento da gama de absorção de radiação dos materiais, quando estes possuem íons  $\text{Cu}^{2+}$  adsorvidos nas intercadas. Neste caso, após o teste de estabilidade, houve uma melhoria da capacidade de absorção de radiação, relativamente ao material antes do teste de estabilidade.

Na Figura 3.10 apresentam-se os espectros de absorvância do NaTNT e do NaTNT(Cr) antes e depois dos testes de estabilidade.

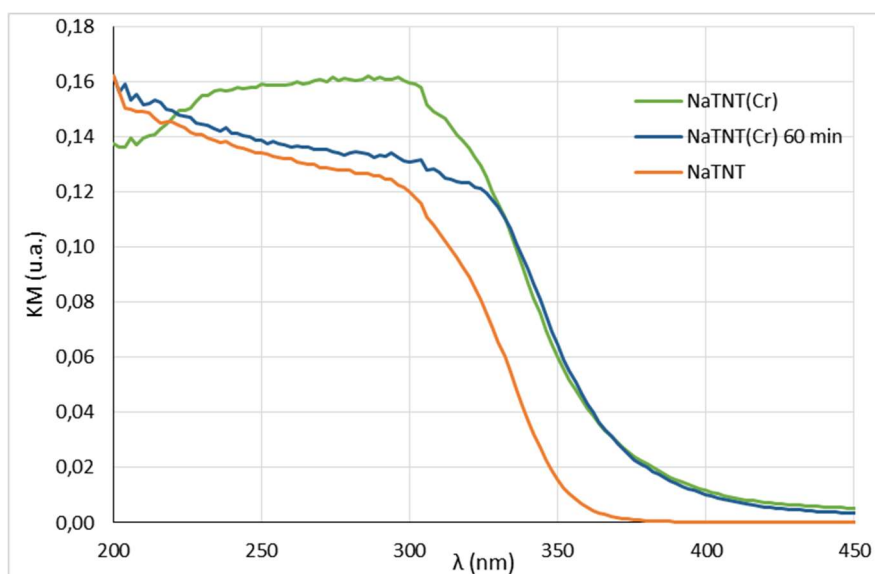


Figura 3.10 – Espectros de absorvância dos NaTNT e dos NaTNT(Cr) antes e depois dos testes de estabilidade

Observa-se nos gráficos do NaTNT(Cr), que houve um incremento da potencialidade fotocatalítica ao substituir os íons  $\text{Na}^+$  por  $\text{Cr}^{3+}$ , nas intercâmbios. Observa-se também que não houve uma alteração significativa da capacidade de absorção de radiação após os testes de estabilidade. Na Figura 3.11 apresentam-se os espectros de absorvância do NaTNT e do NaTNT(Cd) antes e depois dos testes de estabilidade

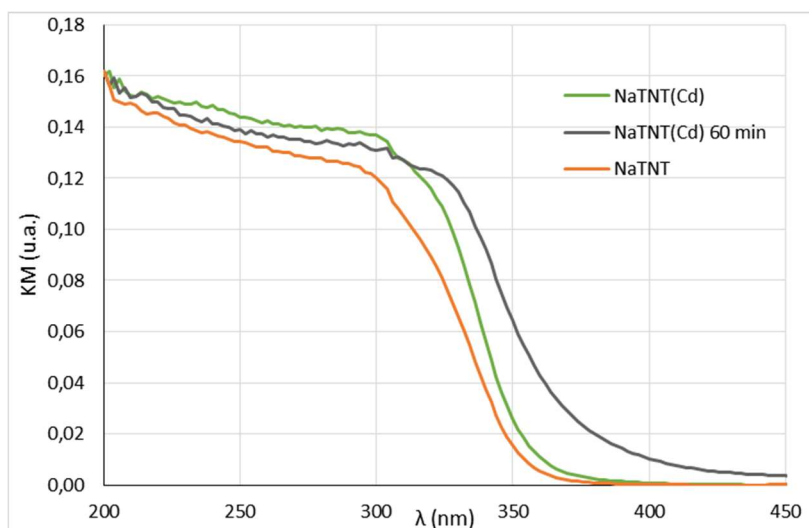


Figura 3.11 – Espectros de absorvância dos NaTNT e dos NaTNT(Cd) antes e depois dos testes de estabilidade

Nestes espectros, observa-se que a substituição dos íons das intercâmbios por íons  $\text{Cd}^{2+}$  resulta num pequeno incremento da capacidade de absorção de comprimentos de onda maiores que os NaTNT. Após os testes de estabilidade, houve um decréscimo da capacidade de absorção de fótons de maiores comprimentos de onda.

Na Figura 3.12 encontram-se os espectros de absorvância do NaTNT e do NaTNT(Ni) antes e depois dos testes de estabilidade

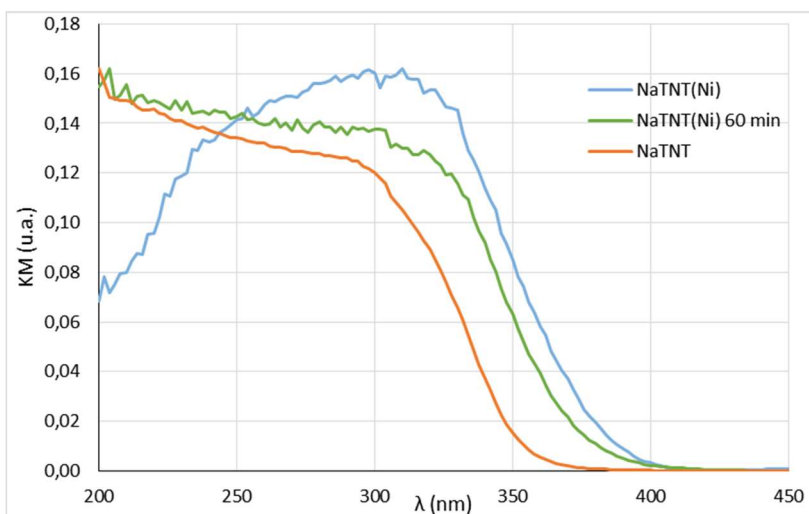


Figura 3.12 – Espectros de absorvância dos NaTNT e dos NaTNT(Ni) antes e depois dos testes de estabilidade

Nestes espectros, observa-se que a substituição dos íons na intercadas dos NaTNT por  $\text{Ni}^{2+}$  conduz a uma melhoria das capacidades de absorção dos mesmos. Após os testes de estabilidade, observa-se que houve uma pequena diminuição da capacidade de absorção de radiação, conduzindo a uma potencial melhoria das capacidades fotocatalíticas.

Observa-se, em geral, um incremento na capacidade de absorção de radiação de menor energia. Dos materiais estudados, foi no NaTNT(Mn) e no NaTNT(Ni) onde se manifestou maior incremento da gama de absorção. Por outro lado, no NaTNT(Cd) e no NaTNT(Hg) obteve-se o menor incremento da gama de absorção de radiação.

Na Figura 3.13 apresenta-se os valores dos hiatos óticos de todos os materiais estudados, antes e depois dos testes de estabilidade à luz ultravioleta.

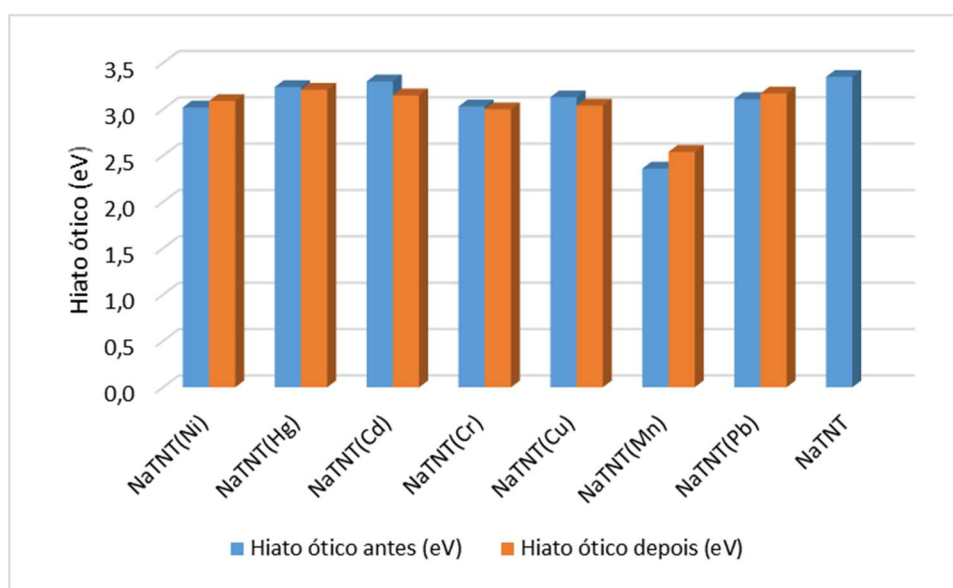


Figura 3.13 – Hiatos óticos das amostras preparadas por troca iónica antes e depois dos testes de estabilidade à luz UV

Pela análise da figura, observa-se que as amostras com o maior hiato ótico foram a NaTNT(Cd), NaTNT(Hg) e NaTNT(Pb). Por outro lado, observa-se que as amostras com menor hiato ótico foram a NaTNT(Mn), NaTNT(Cr), NaTNT(Ni) e NaTNT(Cu). Ainda assim, os hiatos óticos de todos os materiais são menores que o NaTNT

A caracterização estrutural por difração de raios-X, apresentada anteriormente, confirma a adsorção de espécies mais volumosas que os íons sódio que se encontravam no interior das intercadas. A caracterização mostra também que nem o processo de adsorção, nem de irradiação com luz ultravioleta, alteram a estrutura cristalina dos nanotubos.

Os estudos da capacidade de adsorção mostra que os nanotubos têm boa capacidade de adsorção sendo que estes apenas mostram uma eficiência de adsorção menor que 50% no caso de adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$ . Estudos mostram grande estabilidade dos íons adsorvidos nos nanotubos sendo que, apenas nos casos do  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , houve uma ligeira perda de íons para a solução. Após a irradiação verificou-se uma alteração dos hiatos óticos na ordem do 0,1 eV. Apenas no caso do  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , estas forma no sentido da redução do mesmo.



Comparando os resultados obtidos, os materiais mais promissores para serem usados em catálise são, por ordem decrescente, NaTNT(Mn), NaTNT(Ni), NaTNT(Cd), NaTNT(Cr), NaTNT(Cu), NaTNT(Pb) e NaTNT(Hg). No entanto, devido a preocupações ambientais, não se estudará a amostra NaTNT(Cd)












## **4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MODIFICADOS POR DOPAGEM E POR TROCA IÔNICA**



Nesta parte foi possível estudar a modificação do NaTNT por dopagem e por troca iônica, com quatro tipos de metais de transição (Cr, Cu, Ni e Mn). Estes metais foram selecionados com base nos resultados obtidos com as amostras modificadas por troca iônica anteriormente discutidas.

Na Tabela 4.1 apresentam-se as fotografias destes materiais, após terem sido submetidos à modificação.

*Tabela 4.1 – Aparência dos materiais selecionados para prosseguir a investigação e respectiva nomenclatura*

	<b>Amostra</b>	<b>Cor</b>
	NaTNT	
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	NaTNT(Mn)	
	NaMnTNT	
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	NaTNT(Ni)	
	NaNiTNT	
<b>Cr<sup>3+</sup></b>	NaTNT	
	NaTNT(Cr)	
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	NaCrTNT	
	NaTNT(Cu)	

## 4.1. Caracterização estrutural e morfológica

### 4.1.1. Difração de raios-X

Nesta parte procedeu-se à avaliação da influência da modificação por dopagem e por troca iónica na estrutura cristalina das amostras preparadas por DRX.

Na Figura 4.1 apresentam-se os difratogramas do NaTNT(Mn), do NaMnTNT, assim como do NaTNT. Por análise da figura, pode concluir-se que não houve formação de nenhuma outra fase cristalina para além do titanato. Saliente-se que as outras amostras modificadas com Mn (por dopagem e troca iónica) apresentam uma coloração diferente, antevendo-se uma posição diferente para o metal na estrutura do NaTNT.

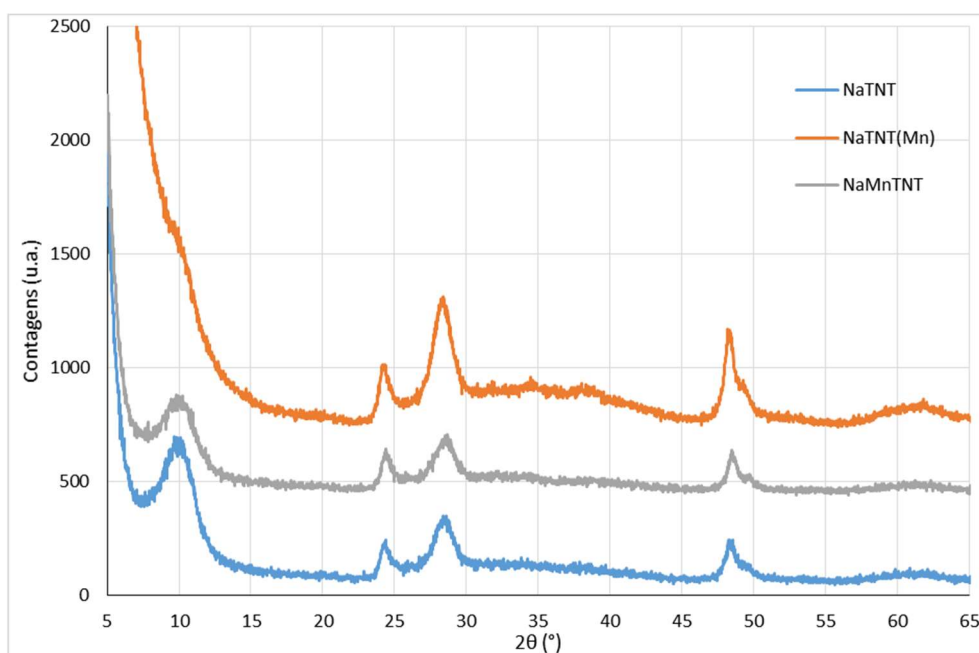


Figura 4.1 – Difratogramas das amostras dopadas (NaMnTNT), da amostra modificada por tratamento com solução de  $Mn^{2+}$  (NaTNTMn) e do NaTNT.

Observa-se que o pico de difração a  $2\theta = 10^\circ$  na amostra dopada (NaMnTNT), não apresenta um desvio relativamente aos NaTNT. Esta manutenção da posição deste pico indicia que não houve alteração da distância entre as camadas, ao contrário do sucedido na amostra por troca iónica. Pode-se assumir que a dopagem da estrutura dos nanotubos foi bem-sucedida sem que houvesse substituição dos iões nas intercamadas. Não houve alteração nem na posição nem na intensidade dos demais picos de difração logo, pode-se concluir que não houve alteração da estrutura dos titanatos.

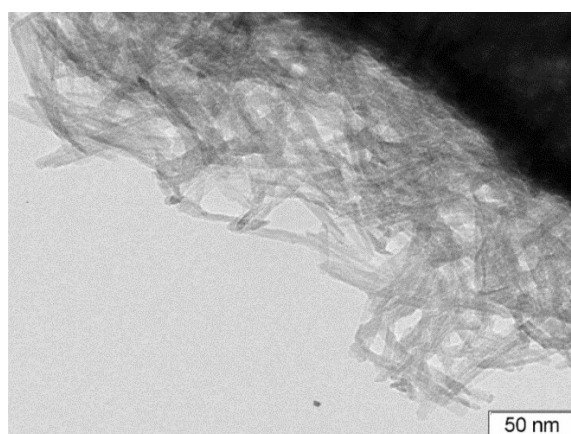
Por outro lado, o facto de a largura dos picos não terem sofrido alteração significativa, pode pressupor que o tamanho das partículas é idêntico para todas as amostras.

Nos casos das dopagens com Ni, Cr e Cu houve um comportamento idêntico à dopagem com manganês, pelo que os restantes difratogramas podem ser consultados no anexo II.

### 4.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão

De modo a estudar a morfologia das amostras preparadas recorreu-se à microscopia eletrônica de transmissão. Os diâmetros dos NaTNT foram intrapolados a partir da escala apresentada no canto inferior direito de cada imagem, com recurso a uma régua.

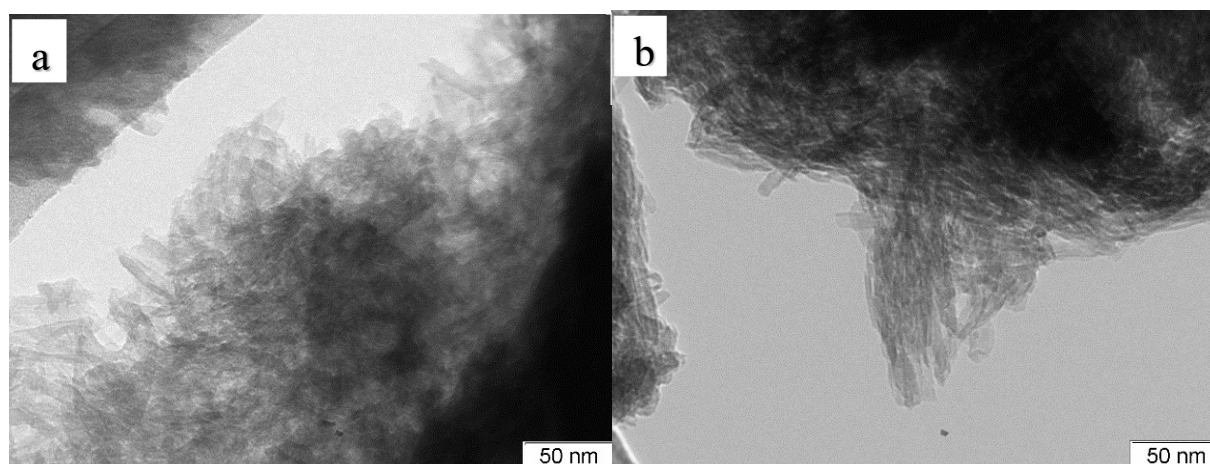
Na Figura 4.2 encontra-se a imagem obtida por TEM dos NaTNT.



*Figura 4.2 – Imagem obtida por TEM dos NaTNT*

Pela análise da figura pode concluir-se que se obtiveram NaTNT em estruturas cilíndricas relativamente bem definidas e desagregadas, com um diâmetro aproximado de 5 nm.

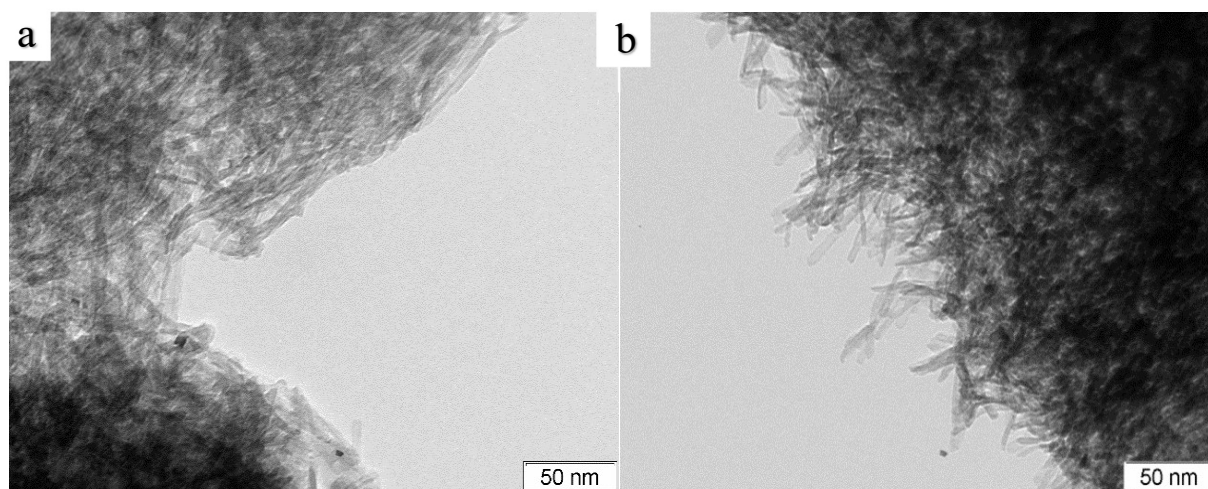
Na Figura 4.3 são apresentadas as imagens de TEM dos NaTNT(Mn) e dos NaMnTNT.



*Figura 4.3 – Imagens de TEM dos NaTNT(Mn (a) e NaMnTNT (b)*

Estas amostras apresentam-se aparentemente mais agregadas que a amostra não modificada (NaTNT). No entanto, a amostra modificada por dopagem apresenta aparentemente cilindros mais bem definidos que a amostra modificada por troca iónica. Sendo que, a amostra modificada por troca iónica tem um diâmetro próximo das amostras não modificadas (NaTNT).

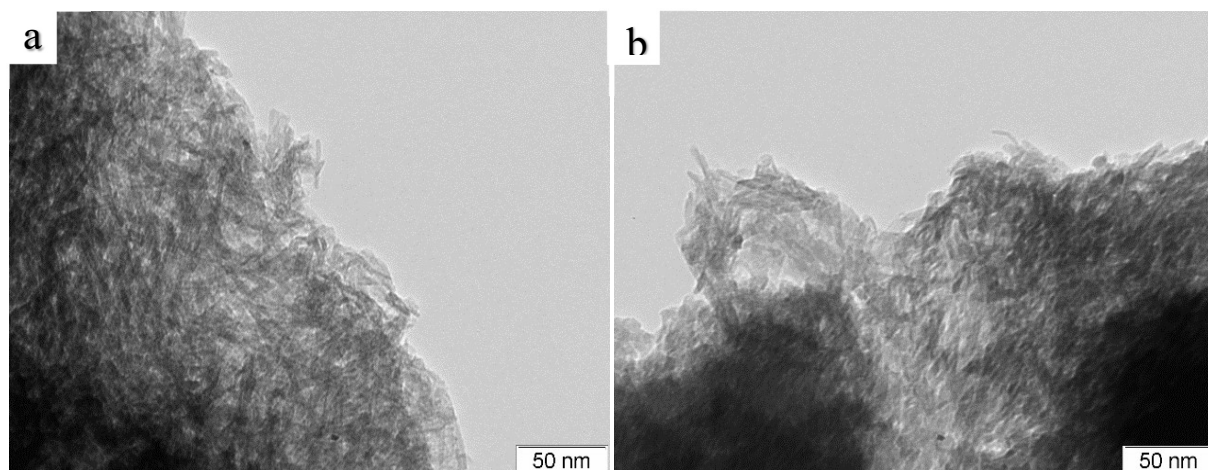
Na Figura 4.4 encontra-se as imagens de TEM dos NaTNT(Ni) e dos NaNiTNT.



*Figura 4.4 – Imagens de TEM dos NaTNT(Ni) (a) e NaNiTNT (b)*

Ao contrário dos NaTNT(Mn), os NaTNT(Ni) mantiveram, aparentemente, a estrutura bem definida, assim como os NaNiTNT. A amostra modificada por troca iônica tem aproximadamente um diâmetro de 5 nm e a amostra modificada por dopagem tem aproximadamente um diâmetro de 3 nm.

Na Figura 4.5 apresenta-se as imagens TEM dos NaTNT(Cr) e dos NaCrTNT.



*Figura 4.5 – Imagens de TEM dos NaTNT(Cr) (a) e dos NaCrTNT (b)*

Ambas as amostras NaTNT(Cr) e NaCrTNT apresentam-se, aparentemente, pouco definidas e aglomeradas. Assumindo que ambas se tratam de nanotubos, e não nanofolhas, estes apresentam um diâmetro de 3 nm e 5 nm, para as amostras modificadas por troca iônica e dopagem, respectivamente.

Na Figura 4.6 encontram-se as imagens de TEM dos NaTNT(Cu) e NaCuTNT.



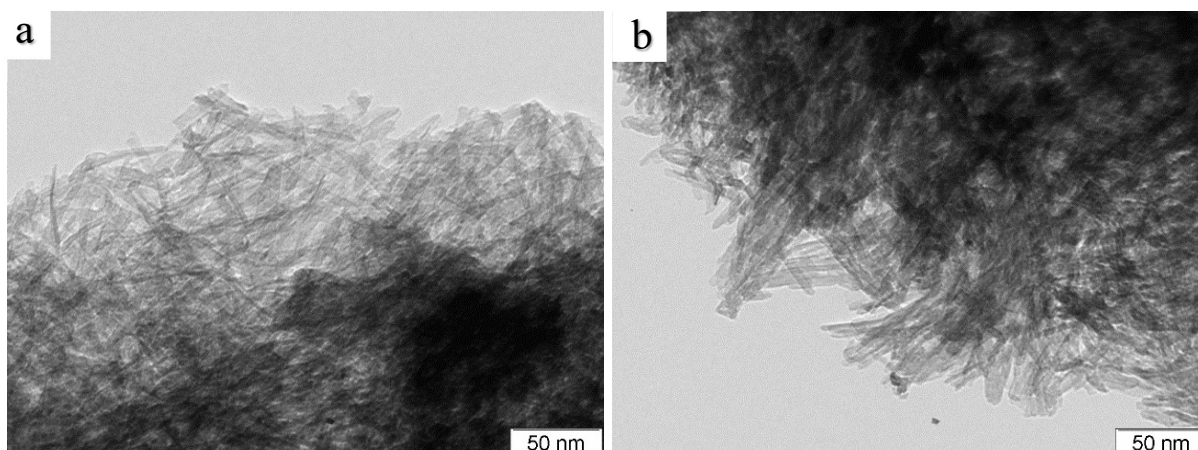


Figura 4.6 – Imagens TEM dos NaTNT(Cu) (A) e NaCuTNT (B)

As amostras modificadas com cobre apresentam-se bem definidas e com um diâmetro de aproximadamente 4 nm. Ambas as amostras encontram-se muito aglomeradas, sendo difícil determinar com grande exatidão o diâmetro dos nanotubos.

### 4.1.3. Espectroscopia fotoeletrônica por raios-X

Embora o recurso à técnica de XPS pudesse permitir a análise do ambiente químico dos materiais preparados, não fez parte deste estudo a quantificação exaustiva de todos os elementos. Esta técnica foi usada na determinação do rácio entre os metais usados na modificação *versus* titânio, pelo método de troca iónica e dopagem. Em estudos de modificação com troca iónica com prata realizados por B. Barrocas *et al* [43], foi obtida um rácio de prata *versus* titânio de 8,97 %.

Na Tabela 4.2 encontra-se o rácio de metais de transição em relação ao titânio para cada uma das amostras. A análise elementar por XPS completa encontra-se no anexo IV

Tabela 4.2 – Rácio de M/Ti presentes nas amostras preparadas

	Troca iónica (%)	Dopagem (%)
<b>Cr<sup>3+</sup></b>	25,89	11,79
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	14,55	6,83
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	13,34	0,51

Neste trabalho não foi possível realizar a análise elementar das amostras modificadas com cobre devido a razões temporais.

Em todos os casos, foi possível obter um maior rácio de metais de transição *versus* titânio, por troca iónica. Comparando com o estudo realizado por B. Barrocas *et al*, onde se obteve um rácio Pt/Ti de 8,97 %, os metais estudados adsorvem-se melhor nos TNT, visto que o rácio mais baixo obtido por troca iónica neste estudo foi de 13,34 % (Ni/Ti). Neste estudo, o ião  $\text{Cr}^{3+}$ , é aquele que com mais facilidade se adsorve nos NaTNT com um rácio de Cr/Ti de 25,89 %.

Embora de uma forma muito sucinta, foram ainda analisadas as energias de ligação dos elementos, titânio e oxigénio, nas amostras modificadas.

Na Figura 4.7 apresentam-se as energias de ligação do titânio em todas as amostras estudadas e na Figura 4.8 apresentam-se as energias de ligação do oxigénio correspondentes.

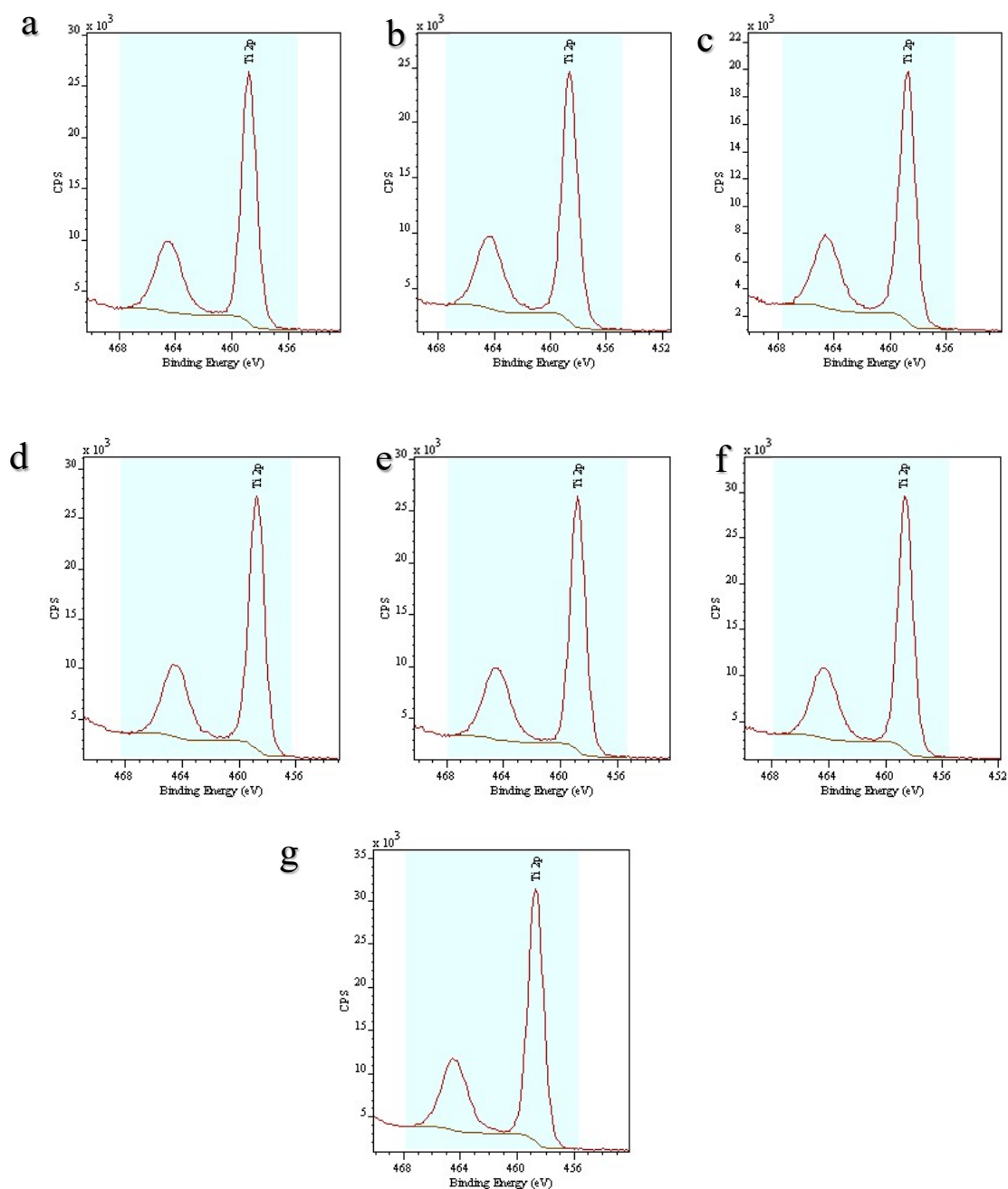


Figura 4.7 – Energias de ligação Ti das amostras NaTNT (a), NaTNT(Ni) (b), NaTNT(Cr) (c), NaTNT(Mn) (d), NaNiTNT (e), NaCrTNT(f) e NaMnTNT (g)

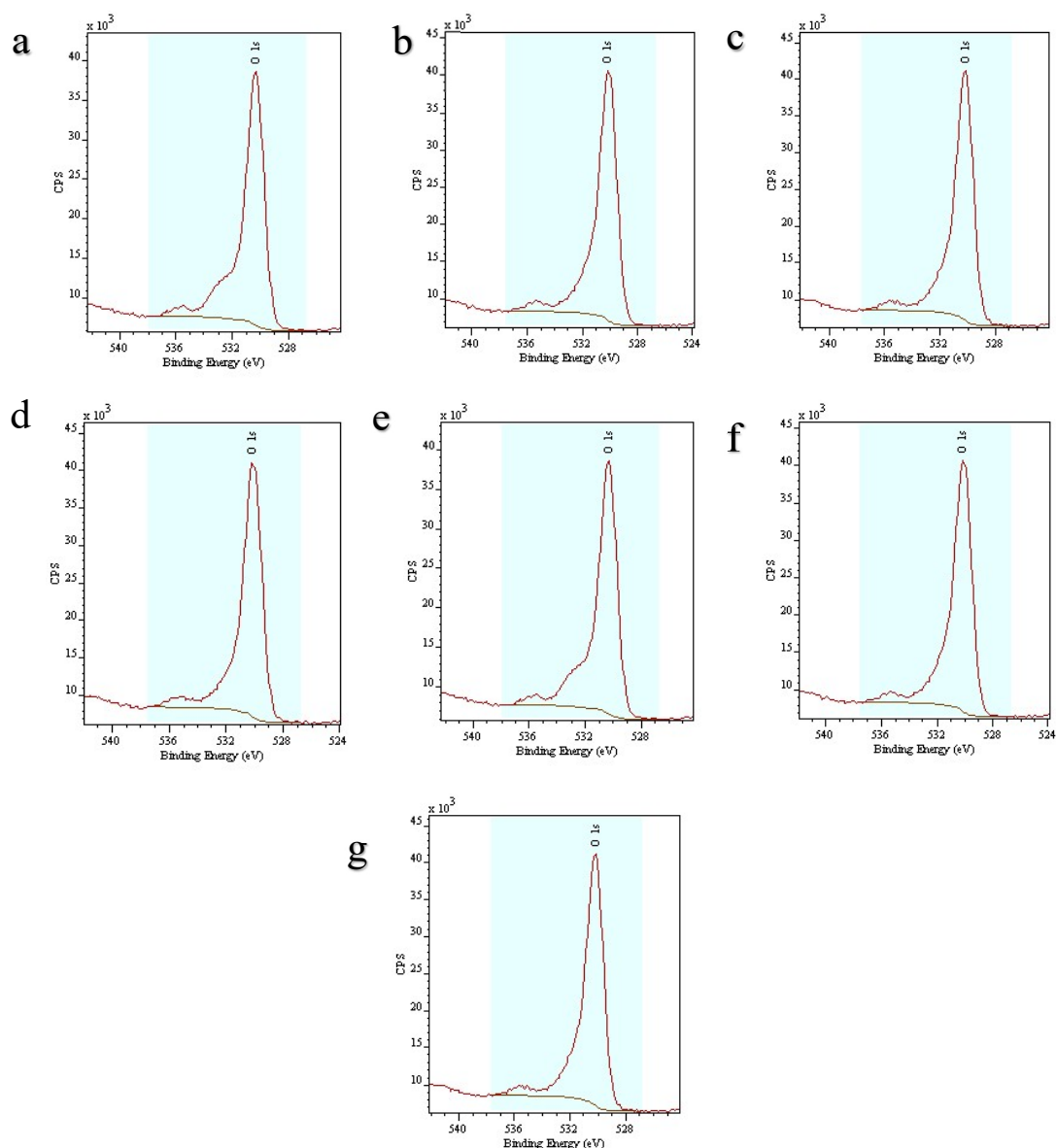


Figura 4.8 – Energias de ligação O das amostras NaTNT (a), NaTNT(Ni) (b), NaTNT(Cr) (c), NaTNT(Mn) (d), NaNiTNT (e), NaCrTNT(f) e NaMnTNT (g)

Analisando a Figura 4.7 e a Figura 4.8 pode concluir-se, e de acordo com os resultados anteriormente obtidos por XRD, que não houve alteração significativa de estrutura matriz do nanotubo de titanatos, quer após a modificação por troca iónica, quer quanto à sua síntese na forma dopada.

#### 4.1.4. Áreas específicas

A análise da área específica é importante para perceber qual dos materiais tem maior potencial para efetuar a fotocatalise, dada esta ser uma reação que ocorre na maior parte das vezes, à superfície. Assim,

pode concluir-se que quanto maior a área específica dos materiais, maior poderá ser o seu potencial fotocatalítico.

Na Figura 4.9 apresenta-se uma isotérmica realizada com a amostra NaTNT, para efeito de determinação da área B.E.T.

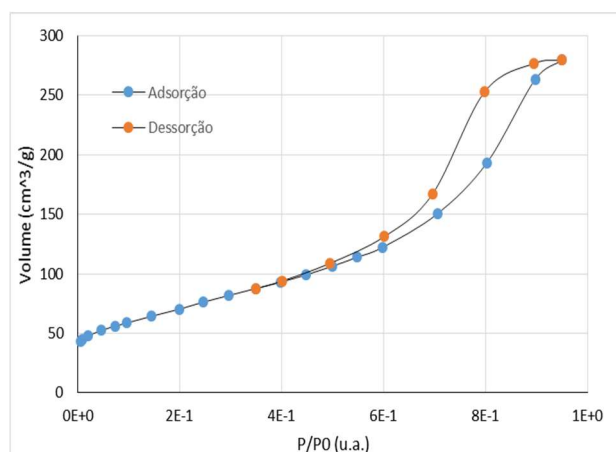


Figura 4.9 – Isotérmica dos NaTNT

Esta isotérmica é de tipo IV ou seja, trata-se de uma estrutura mesoporosa (poro de 2 nm a 50 nm) [43]. Relativamente ao tipo de histerese, esta é do tipo H1, característica de materiais com canais cilíndricos bem definidos ou aglomerados de esferas aproximadamente bem definidas [43], sendo que, comparando este dado com a Figura 4.2 pode-se afirmar que a amostra se trata de materiais com canais cilíndricos bem definidos. As fichas com os cálculos das áreas específicas dos materiais estudados encontram-se no anexo V.

Na Tabela 4.3 são apresentados os valores das áreas superficiais obtidas para as amostras preparadas.

Tabela 4.3 – Áreas específicas dos materiais estudados

	Modificados por troca iónica ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Modificados por dopagem ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )
<b>NaTNT</b>	249,655	
<b>NaTNT(Mn)/NaMnTNT</b>	260,398	204,505
<b>NaTNT(Ni)/NaNiTNT</b>	171,734	279,245
<b>NaTNT(Cr)/NaCrTNT</b>	222,875	250,596
<b>NaTNT(Cu)/NaCuTNT</b>	211,149	231,107

No caso das amostras modificadas com manganês, observa-se que enquanto na modificação por troca iónica obtiveram-se amostras com uma área específica aproximadamente semelhante à da amostra

não-modificada, a amostra obtida por dopagem apresenta uma área específica inferior à da amostra inicial. Esta ocorrência pode dever-se ao facto de que, enquanto os nanotubos modificados por troca iónica tem aproximadamente o mesmo diâmetro que a amostra não-modificada, como se pode observar na Figura 4.3 os nanotubos modificados por dopagem tem um diâmetro superior, que pode resultar numa diminuição da área específica.

No que diz respeito às amostras modificadas com níquel, as amostras dopadas apresentam uma área bastante superior à amostra modificada por troca iónica. Esta diferença pode-se dever ao facto de que, como na Figura 4.4 as amostras dopadas terem uma raio inferior ao das amostras modificadas por troca iónica, como pode ser observado na Figura 4.3 podendo resultar numa maior área específica.

Relativamente às amostras modificadas com crómio temos uma área específica inferior à amostra não modificada por troca iónica, em contraste com a mostra dopada, em que verifica um ligeiro aumento da área superficial.

Finalmente, as amostras modificadas com cobre têm uma área específicas ligeiramente inferiores à das amostras não-modificadas. Tendo um diâmetro ligeiramente inferior ao da amostra não-modificada, este facto pode dever-se ao facto de esta estar mais dispersa, como se pode observar na Figura 4.6.

No entanto, a gama de áreas específicas encontram-se entre os 150 e os 300 m<sup>2</sup>.g, tal como foi discutido na introdução.

## 4.2. Caracterização eletrónica

Uma das formas para prever a capacidade fotocatalítica de uma amostra, é avaliando o seu hiato ótico. Quanto menor este valor, menor será a energia necessária para gerar um par  $e^-/h^+$ , importante para as reações fotocatalíticas. Assim, quanto menor for o hiato ótico, uma maior gama de comprimentos de onda poderão ser usadas para iniciar uma reação de fotodegradação.

Na Tabela 4.4 estão apresentados os valores dos hiatos óticos dos NaTNT modificados por troca iónica e por dopagem. Um exemplo do cálculo do hiato ótico é apresentado no anexo I.

*Tabela 4.4 – Hiatos óticos das amostras modificados por troca iónica e dopagem*

	<b>Hiato ótico troca iónica (eV)</b>	<b>Hiato ótico dopados (eV)</b>
<b>NaTNT</b>	3,34	
<b>Cr<sup>3+</sup></b>	3,03	2,33
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	3,13	3,28
<b>Mn<sup>+2</sup></b>	2,36	2,79
<b>Ni<sup>+2</sup></b>	3,02	2,59

A dopagem dos NaTNT com crómio, cobre e níquel mostrou ser mais favorável que a troca iónica na diminuição da hiato ótico e ao aumento potencial dos materiais para serem bons fotocatalisadores. Por outro lado, a troca iónica com manganês resultou num menor hiato ótico dos NaTNT e com ele, aumentou o seu potencial para ser um bom fotocatalisador.

Na Figura 4.10 encontram-se os espectros de absorvância das amostras NaTNT, NaNiTNT e NaNiTNT.

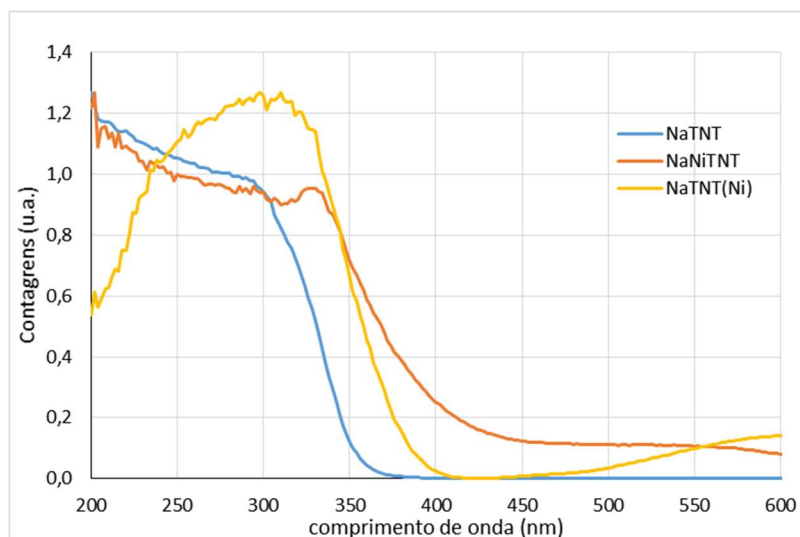


Figura 4.10 – Espectros eletrónicos das amostras NaTNT, NaNiTNT e NaTNT(Ni)

Nestes gráficos observa-se que houve aumento da absorvância a comprimentos de onda maiores sendo que, os NaNiTNT começam a absorver a maiores comprimentos de onda que os NaTNT(Ni).

Na Figura 4.11 são apresentados os espectros de absorvância dos NaTNT, NaTNT(Mn) e NaMnTNT.

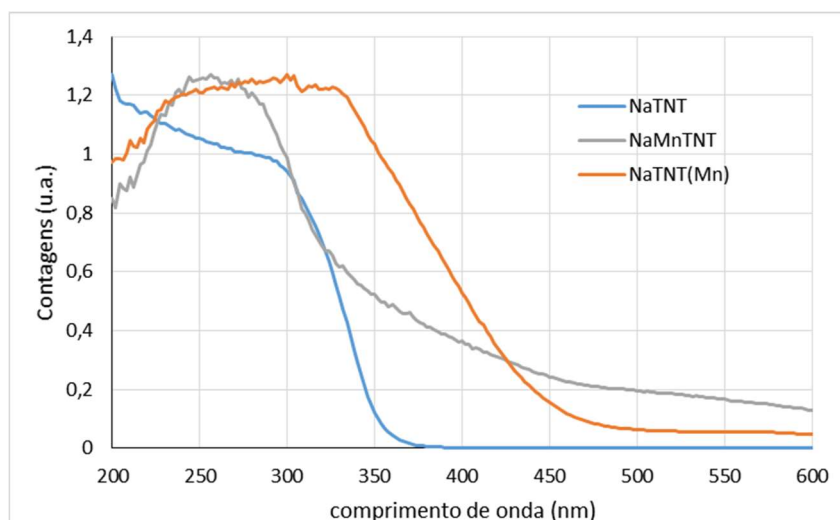


Figura 4.11 – Espectros eletrónicos dos NaTNT, NaMnTNT e NaTNT(Mn)

No espectro do NaMnTNT observa-se que o hiato ótico é muito distante do NaTNT. No entanto estes apresentam alguma absorvância a comprimentos de onda maiores, podendo evidenciar a existência de níveis intermédios de energia na zona proibida. O hiato ótico do NaTNT(Mn) é substancialmente maior que o dos NaTNT.

Na Figura 4.12 podem-se encontrar os espectros de absorvância do NaTNT, NaTNT(Cr) e NaCrTNT.

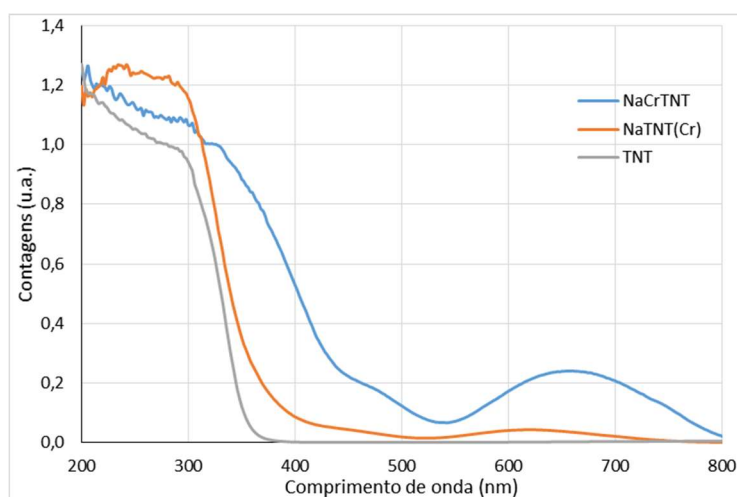


Figura 4.12 – Espectros eletrónicos do NaTNT, NaTNT(Cr) e NaCrTNT

Neste espectro observa-se que o NaTNT(Cr) conseguem absorver radiação com comprimentos de onda ligeiramente superiores aos absorvidos pelos NaTNT. No que diz respeito ao NaCrTNT, observa-se que não só este absorve energias com comprimentos de onda maiores como apresenta uma banda a aproximadamente 650 nm devido a transições internas do metal

Na

Figura 4.13 são apresentados os espectros de absorvância do NaTNT, NaTNT(Cu) e NaCuTNT.

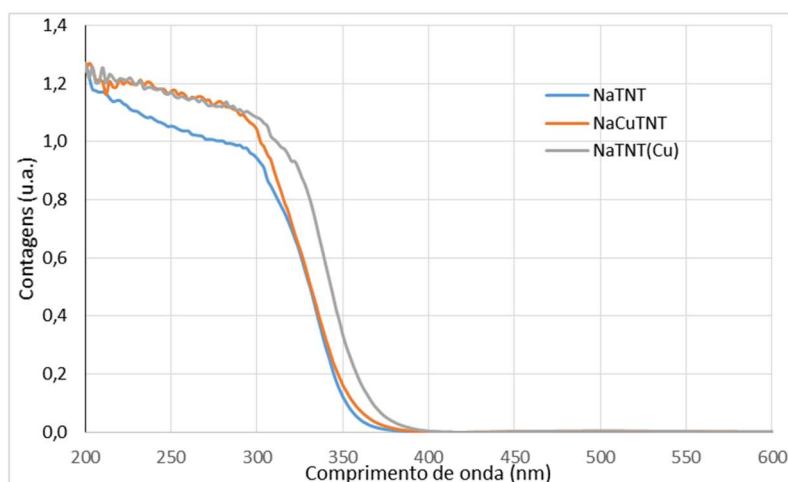


Figura 4.13 – Espectros eletrónicos do NaTNT, NaCuTNT e NaTNT(Cu)

Neste espectro não houve uma alteração acentuada na gama de comprimentos de onda adsorvidos. No entanto, o NaTNT(Cu) absorve ligeiramente mais que os NaTNT e NaCuTNT.

A dopagem dos NaTNT com crómio e níquel mostrou ser mais favorável que a troca iónica, à diminuição da hiato ótico e ao potencial do materiais serem bons fotocatalisadores. Por outro lado, a dopagem com cobre e manganês resultaram no aumento do hiato ótico dos NaTNT e com ele, diminuem o seu potencial para serem bons fotocatalisadores.



## **5. FOTODEGRADAÇÃO**



## 5.1. Rendimento quântico

Durante esta etapa do trabalho, foi estudada a capacidade dos materiais sintetizados de gerarem  $\text{OH}\cdot$ . Para esse fim, tirou-se partido da grande reatividade do TPA com estes radicais e a capacidade de fluorescência do HTPA, já demonstrado na Figura 2.3.

Na Figura 5.1 são apresentados os espectros de emissão de fluorescência das amostras de TPA obtidas por fotólise do TPA.

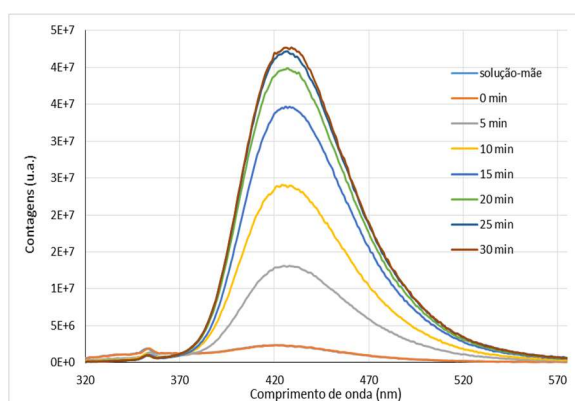


Figura 5.1 – Espectros de emissão das alíquotas da reação de hidroxilação de ácido tereftálico por fotólise

Dada a capacidade de fluorescência do HTPA, cuja concentração aumenta ao longo do tempo de irradiação, a intensidade da emissão com máximo a 425 nm, tem tendência a aumentar. Ao aumentar a intensidade da emissão, deve considerar-se que a quantidade de radicais hidroxilo produzida foi maior. Os restantes espectros de emissão de fluorescência encontram-se no anexo VI

Na Figura 5.2 são apresentados os máximos de emissão da hidroxilação fotocatalisada com  $\text{NaTNT}(\text{Mn})$  e  $\text{NaMnTNT}$ , em comparação com a fotólise e com a fotocatalise com  $\text{NaTNT}$ , durante 30 minutos de irradiação.

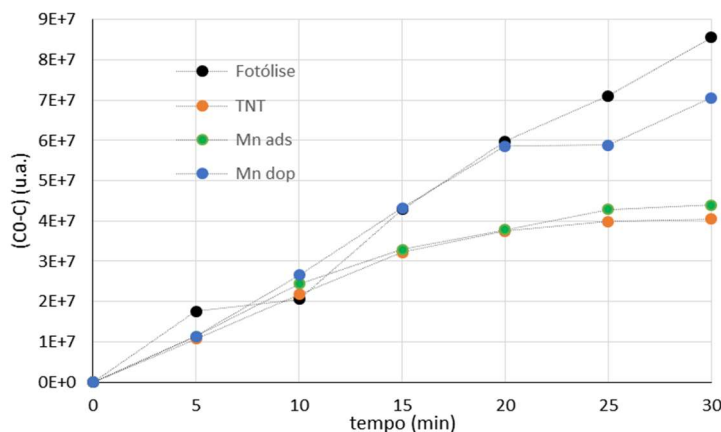


Figura 5.2 – Taxa de hidroxilação do ácido tereftálico durante a fotólise e quando catalisada por  $\text{NaTNT}$ ,  $\text{NaTNT}(\text{Mn})$  e  $\text{NaMnTNT}$

Pela análise da Figura 5.2 pode verificar-se que nenhuma das amostras testadas resulta num aumento na produção de radicais hidroxilo, quando comparado com a fotólise.

Sendo assim, é de prever que a utilização destas amostras em processos fotocatalíticos onde este radical intervém, não resulte num incremento significativo do processo, não se tratando por isso de bons catalisadores.

Por estas razões, pode-se concluir que a modificação de NaTNT com manganês não adjuva a formação de radicais hidroxilo e, por essa razão, não resultará em bons catalisadores que dependam de formação destas espécies. Saliente-se contudo, que as amostras modificadas apresentam uma atividade fotocatalítica, para esta reação, superior à apresentada pela amostra NaTNT.

Na Figura 5.3 são apresentados os máximos de emissão das amostras fotocatalisadas com NaTNT modificados com níquel, em comparação com a fotólise e com a fotocatalise com NaTNT não-modificados, durante um período de 30 minutos.

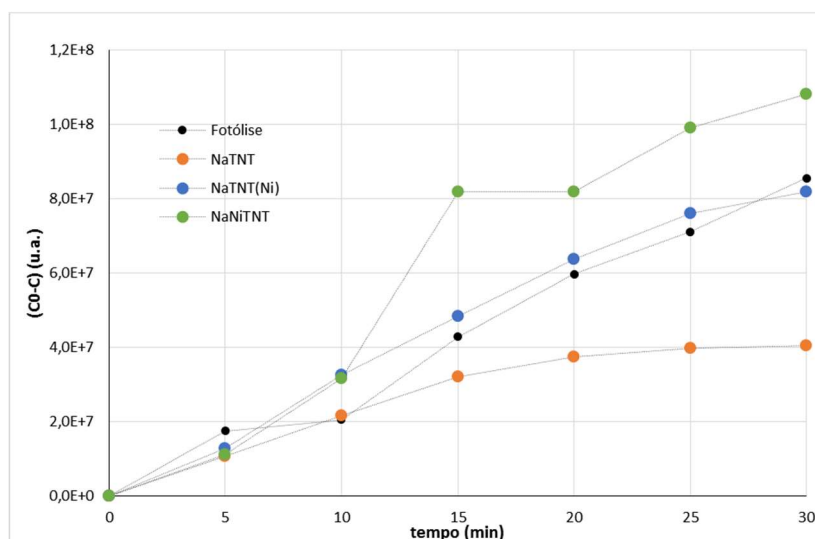


Figura 5.3 – Taxa de hidroxilação do ácido tereftálico por fotólise e quando catalisada por NaTNT, NaTNT(Ni) e NaNiTNT

Pela análise da Figura 5.3 verifica-se que as amostras testadas, nomeadamente a amostra NaNiTNT, representam um aumento da capacidade de geração de radicais hidroxilo, em comparação com a fotólise. É de prever que o uso destas amostras em reações fotocatalíticas nas quais este radical intervém, resultem num aumento da fotodegradação.

Com estes dados pode-se afirmar que a modificação dos NaTNT com níquel representa um ganho na catálise mediada pela formação de radicais hidroxilo, sendo a dopagem o método mais favorável ao aumento da produção de radicais hidroxilo.

Na Figura 5.4 são apresentados os máximos de emissão das amostras fotocatalisadas com NaTNT modificados com crómio, em comparação com a fotólise e com a fotocatalise com NaTNT não-modificados para 30 minutos de irradiação.

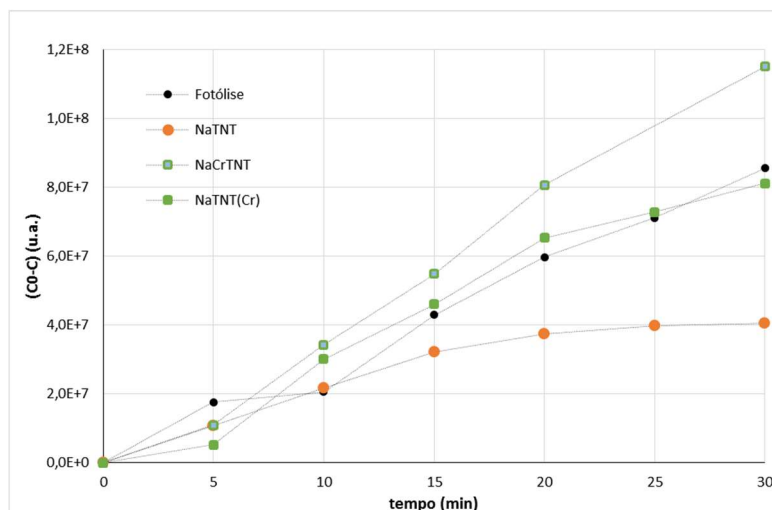


Figura 5.4 – Taxa de hidroxilação do ácido tereftálico por fotólise e quando catalisada por NaTNT, NaTNT(Cr) e NaCrTNT

Pela análise da Figura 5.4 verifica-se que a utilização das amostras NaTNT(Cr) e NaCrTNT resultam num aumento na produção de radicais hidroxilo, com especial destaque para a amostra NaCrTNT. Quando comparado com a fotólise, o uso destas amostras representa um aumento na capacidade de degradação de compostos onde os radicais hidroxilo intervêm no processo. Mais uma vez a amostra com pior desempenho foi a amostra não-modificada, NaTNT.

Com estes dados pode-se afirmar que a modificação dos NaTNT com crómio é também vantajosa na catálise mediada pela formação de radicais hidroxilo, sendo a dopagem o método mais indicado para conseguir melhorar a capacidade fotocatalítica do NaTNT.

Na Figura 5.5 são apresentados os máximos de emissão das amostras fotocatalisadas com NaTNT modificados com cobre, em comparação com a fotólise e com a fotocatalise com NaTNT não-modificados.

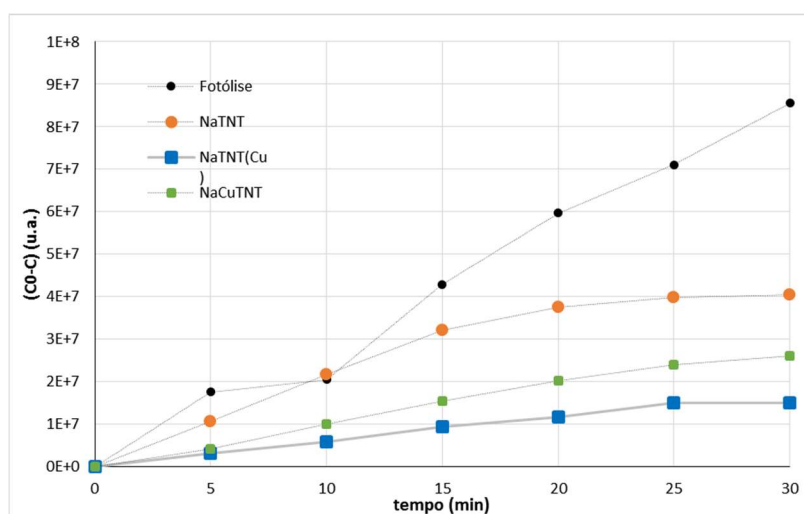


Figura 5.5 – Taxa de hidroxilação do ácido tereftálico por fotólise e quando catalisadas por NaTNT, NaTNT(Cu) e NaCuTNT

Analisando a Figura 5.5 verifica-se que estas amostras não são catalíticas para a formação de radicais hidroxilo. O uso destas amostras em processos fotocatalíticos onde este radical intervém, não resultará num incremento do processo.

De todos os materiais estudados, os NaTNT dopados com crómio são os mais eficientes na hidroxilação do ácido tereftálico. No caso dos materiais modificados por troca iónica, as modificações por níquel e crómio tiveram as melhores eficiências, nesta reação.

Tendo em conta os dados das figuras anteriores conclui-se que, caso a produção de radicais hidroxilo seja importante para o incremento da reação do processo de degradação, as amostras NaTNT(Ni), NaNiTNT, NaTNT(Cr) e NaCrTNT, são as que conduzirão a melhores resultados. As amostras NaTNT(Mn), NaMnTNT, NaTNT(Cu) e NaCuTNT, não representam vantagem em processos que dependam da presença de radicais hidroxilo.

## 5.2. Degradação da cafeína

A cafeína foi um dos poluentes orgânicos emergentes selecionado para estudar a capacidade fotocatalítica das amostras preparadas. Nesta reação não são formados metabolitos que absorvam no UV-vis, logo, poder-se-á fazer a avaliação quantitativa da taxa de degradação da cafeína por espectroscopia de UV-vis, por não haverem interferências. A concentração de cafeína foi determinada recorrendo à reta de calibração presente no anexo IX.

Na Figura 5.6 são apresentados os espectros referentes à degradação de uma solução de cafeína fotocatalisada pela amostra NaTNT.

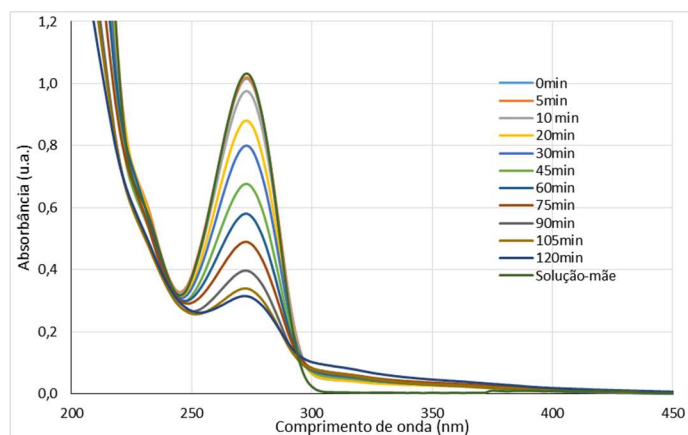


Figura 5.6 – Espectros óticos de uma solução de cafeína durante 120 minutos de irradiação usando NaTNT como fotocatalisador

Como se pode confirmar pela análise da figura, com a evolução da reação, a intensidade do pico de absorção característico vai diminuindo devido o decréscimo da concentração desta em solução. Para um tempo de 120 minutos é ainda visível a banda característica da cafeína na solução, mostrando que seria necessário, nestas condições, um tempo superior para conseguir a degradação total da mesma. Os restantes espectros eletrónicos da cafeína encontram-se no anexo VII.

Na Figura 5.7 apresentam-se as taxas de degradação conseguidas com a fotocatalise com as amostras NaTNT(Mn) e NaMnTNT em comparação com a fotólise e o uso da amostra não modificada (NaTNT).

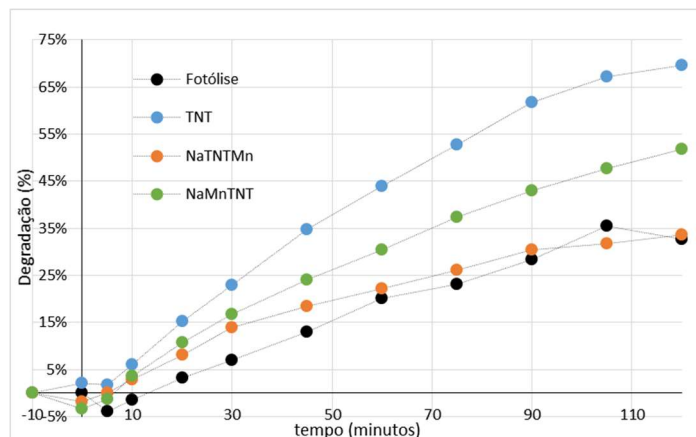


Figura 5.7 – Taxas de degradação de cafeína fotocatalisada pelos NaTNT, NaTNT(Mn) e NaMnTNT, assim como por fotólise

Verifica-se que praticamente todas as amostras são fotocatalíticas para esta reação. Obteve-se uma taxa da remoção de 50 % (NaMnTNT) e 35 % (NaTNT(Mn)) para 120 minutos de irradiação, contudo, verifica-se que estas amostras são mais eficientes que a fotólise. Este facto encontra-se em linha com o a baixa produção de radicais hidroxilo. A fotocatalise adjuvada por NaTNT modificado com manganês não representa um ganho significativo quando comparando com a fotólise. Saliente-se que, nos 60 minutos em que a solução se encontrou em contacto com o catalisador ocorreu a adsorção de água, evidenciada pelo aumento da concentração de cafeína na solução. Esta é depois libertada sob a forma de radicais hidroxilo que reagiram com a cafeína.

Na Figura 5.8 encontram-se as taxas de degradação da cafeína com NaTNT, NaTNT(Ni) e NaNiTNT em comparação com a fotólise.

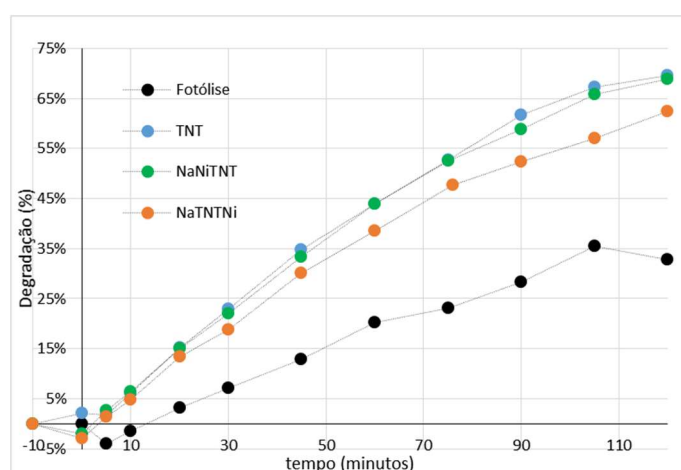


Figura 5.8 – Taxas de degradação de cafeína fotocatalisada pelos NaTNT, NaTNT(Ni) e NaNiTNT

As taxas de degradação da cafeína com estes materiais modificados é bastante próxima da taxa obtida com os NaTNT não-modificados, sendo que os materiais modificados por troca iónica

apresentam-se uma eficiência de degradação ligeiramente superior. Neste ensaio houve também adsorção de água durante os 60 minutos em que a solução esteve em contacto com o catalisador, no escuro. A amostra que mais adsorveu água foi a NaTNT(Ni).

Na Figura 5.9 apresentam-se as taxas de degradação da cafeína por fotólise e por fotocatalise com NaTNT e NaTNT modificados com crómio.

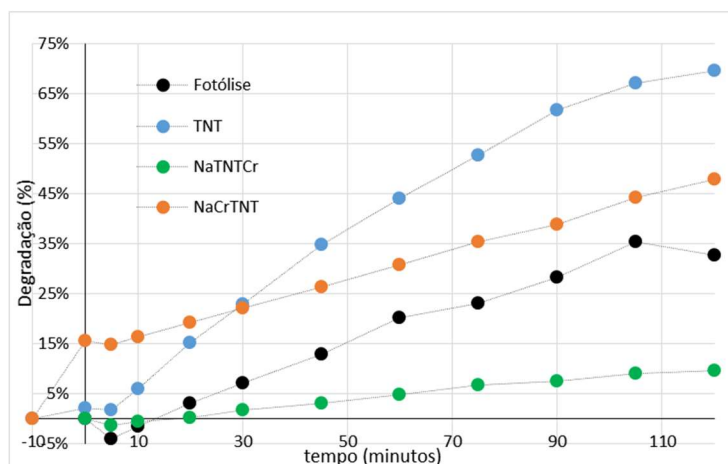


Figura 5.9 – Comparação das taxas de degradação de cafeína por fotólise e fotocatalisada por NaTNT, NaTNT(Cr) e NaCrTNT

A degradação da cafeína catalisada com NaTNT modificados com crómio não é tão acentuada quanto seria de esperar após o estudo da degradação com ácido tereftálico. A degradação com recurso NaTNT(Cr) é muito pouco eficiente (10 %). A adsorção de água na suspensão de NaTNT(Cr) é mais acentuada após o início da irradiação, aos 5 minutos. Durante os 60 minutos de escuro, há uma diminuição da concentração de cafeína que pode dever-se à adsorção da mesma pelos NaCrTNT.

Finalmente, na Figura 5.10 apresentam-se as evoluções da degradação de cafeína fotocatalisadas por NaTNT e por NaTNT modificados com cobre em comparação com a fotólise.

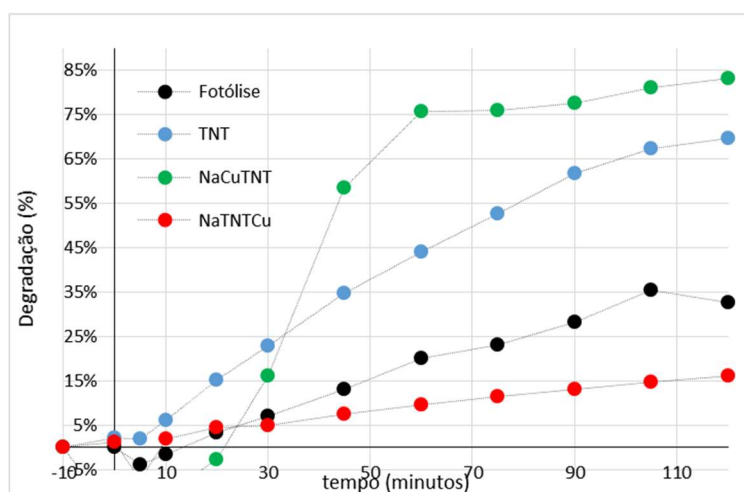


Figura 5.10 – Comparação das taxas de degradação de cafeína por NaTNT e por NaTNT modificados com cobre em comparação com a fotólise



Neste caso a degradação de cafeína com materiais modificados com cobre apresenta resultados muito divergentes, quando comparados com a modificação com outros metais. Enquanto a fotocatalise com NaTNT(Cu) é pouco eficiente (25 %), a fotocatalise adjuvada por NaCuTNT apresenta uma taxa de degradação de 85 %, mais alta que a obtida com NaTNT não-modificados (70 %).

Durante o contacto da solução com o NaCuTNT há um aumento acentuado da concentração de cafeína no meio.

Nenhum material, exceto o NaCuTNT (85 %), foi mais eficiente que os NaTNT não-modificados. Por outro lado, os NaTNT(Cr) foram os fotocatalisadores menos eficientes (10 %)

### 5.3. Degradação da sulfametazina

Nesta parte estudou-se a reação de degradação da sulfametazina (SMZ). Dado que durante a reação, são formados compostos que absorvem radiação da gama dos UV-vis. As bandas de absorção destes compostos secundários sobrepõem-se aos da SMZ, impedindo que a taxa de degradação desta seja quantificada com precisão

É esperado que se formem metabolitos da SMZ ativos na gama de análise por espectroscopia eletrónica. Na Figura 5.11 está apresentada uma proposta para o mecanismo de degradação da SMZ por fotocatalise.

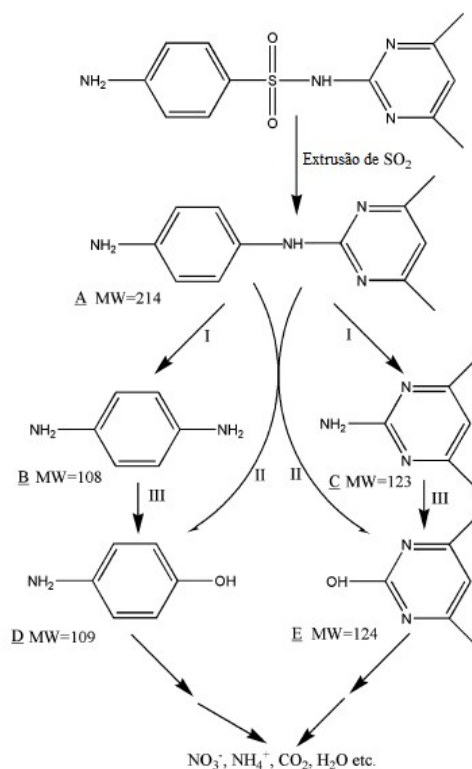


Figura 5.11 – Esquema da reação de degradação da SMZ [44]

Nesta reação proposta, são identificados cinco intermediários [44]. O primeiro é o N-(4,6-dimetilpiridin-2-il)benzeno-1,4,diamina, representado na figura como (A), que resulta da reação de extrusão de SO<sub>2</sub> da SMZ. Esta reação é relativamente rápida. Na fase seguinte, temos a 1,4-diamino benzeno (B) e a 4,6-dimetilpirimidin-2-amina (C) que resultam da cisão da ligação C-N do composto A ao reagir com as h<sup>+</sup>. De seguida, a reação envolve um OH•, seguido de um processo de desprotonação. Subsequentemente, estes intermediários podem ser decompostos em moléculas mais pequenas e finalmente, este processo é concluído pela mineralização da SMZ a compostos benignos tais como, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e NH<sub>4</sub>.

Na, Figura 5.12 apresenta-se um espectro do composto B.

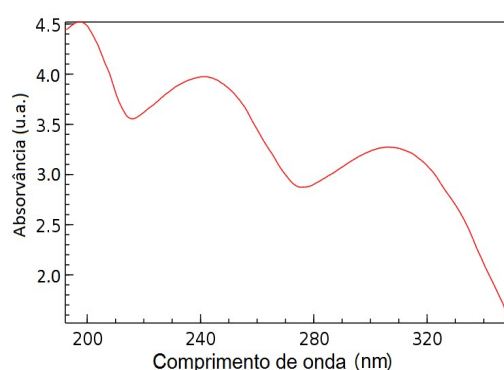


Figura 5.12 – Espectro eletrónico da 1,4-diaminobenzeno [44]

O espectro do metabolito B apresenta máximos locais a aproximadamente 200 nm, 246 nm e 300 nm. O aparecimento destas bandas pode ser sinal do aparecimento dos metabolitos B e C dado que estes resultam da mesma reação. A presença destes sinais indica a presença de produtos de reação com h<sup>+</sup>.

Por esta razão, far-se-á uma comparação qualitativa da eficiência da reação. Saliente-se ainda que deveria ter-se recorrido a outra técnica, por exemplo HPLC, para analisar as amostras. Tal não foi possível por razões temporais.

Na Figura 5.13 é apresentado um conjunto de espectros relativo à degradação de SMZ por fotólise e fotocatalisada por NaTNT.

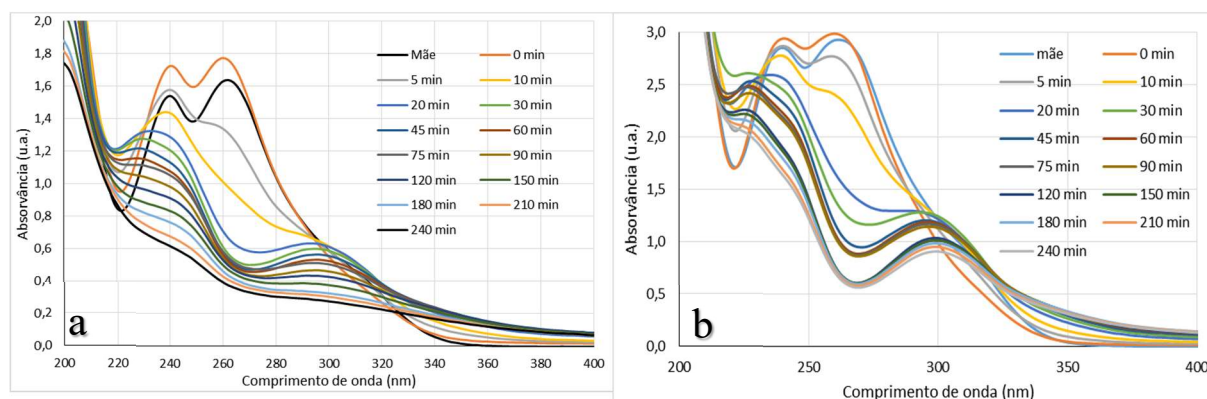


Figura 5.13 – Espectros da fotólise (a) e fotodegradação com NaTNT (b) da SMZ

Como se pode constatar por análise de Figura 5.13 com a evolução temporal da reação a intensidade de absorção da SMZ vai diminuindo. No entanto, outros picos surgem e devem-se ao surgimento de metabolitos da SMZ. Na comparação destes gráficos, observa-se que os NaTNT são menos eficientes que a fotólise na degradação dos metabolitos de SMZ.

Na Figura 5.14 encontra-se a evolução da fotodegradação da SMZ na presença de NaTNT(Ni) e NaNiTNT.

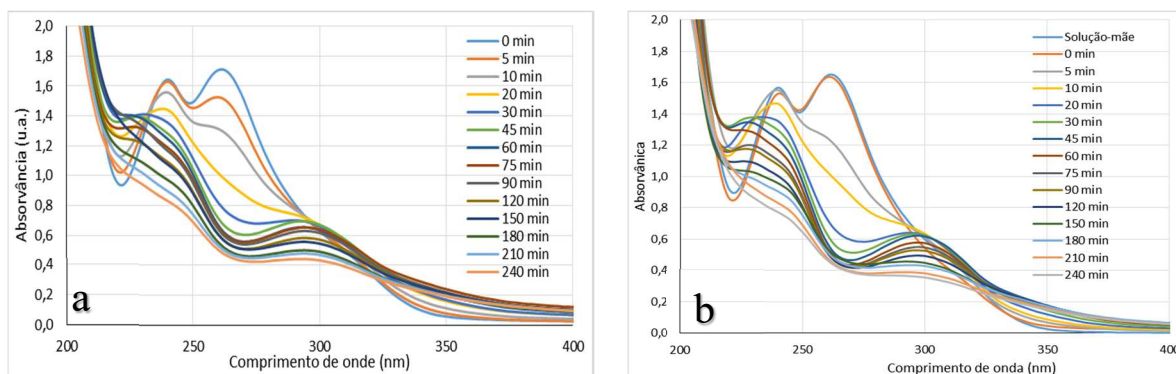


Figura 5.14 – Fotodegradação de SMZ por NaTNT(Ni)(a) e NaNiTNT (b)

Após 60 minutos de contacto dos NaTNT com a solução no escuro, observa-se a diminuição da banda a 258 nm e a manutenção da banda a 240 nm. Provavelmente, este comportamento pode dever-se à reação de extrusão de  $\text{SO}_2$ , que ocorre com relativa facilidade.

Aparentemente a degradação completa da SMZ nos seus metabolitos ocorre nos primeiros 20 minutos de irradiação em ambas as situações, sendo que a reação catalisado por NaNiTNT apresenta uma absorvância de 0,6 a 254 nm enquanto o NaTNT(Ni), apresenta uma absorvância de 0,7 ao mesmo comprimento de onda.

Na Figura 5.15 são apresentados os espectros das alíquotas retiradas ao fim de 240 minutos de cada ensaio catalisado por NaTNT, NaNiTNT e NaTNT(Ni) e, da fotólise, de modo a poder averiguar qual a amostra com melhor performance catalítica bem como o potencial de existência de metabolitos da degradação de SMZ.

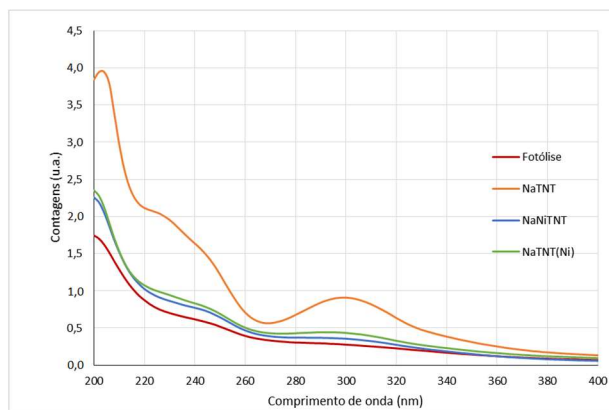


Figura 5.15 – Espectros da alíquota da reação de degradação da sulfametazina recolhida aos 240 minutos da degradação catalisada com NaTNT, NaTNT modificados com níquel e da fotólise

Verifica-se que existe uma grande quantidade de metabolitos na última alíquota da reação catalisada com NaTNT. Os espectros das reações catalisadas pelos demais catalisadores indicam que a presença de metabolitos é muito menor que no caso dos NaTNT. Porém ligeiramente superior que no caso da fotólise, que não apresenta evidência da presença de metabolitos. Esta ocorrência mostra que a presença de Ni, não contribuiu para aumentar a capacidade de mais rapidamente degradar a SMZ, mas conferiu a capacidade de melhor catalisar a degradação dos seus metabolitos.

Na Figura 5.16 são apresentadas a evolução da fotodegradação da SMZ com NaTNT(Mn) e NaMnTNT.

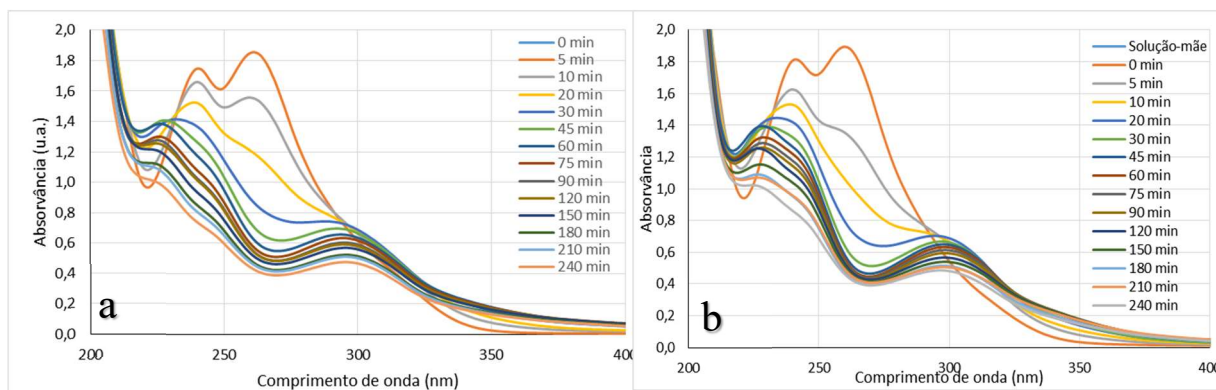


Figura 5.16 – Degradação de SMZ catalisada com NaTNT(Mn) (a) e NaMnTNT (b)

Nestes gráficos observa-se que a degradação de SMZ nos seus metabolitos ocorre, aparentemente, nos primeiros 30 minutos. Porém, a absorvância a 254 nm é maior na reação catalisada por NaTNT(Mn) (0,7), do que no caso do reação catalisada com NaTNT (0,6), indicando que a degradação da SMZ é superior quando catalisado pela amostra NaMnTNT.

Na Figura 5.17 são apresentados os espectros da alíquota retiradas a 240 minutos de cada ensaio catalisado por NaTNT, NaMnTNT e NaTNT(Mn), assim como a fotólise, de modo a poder averiguar a potencial de existência de metabolitos da SMZ.

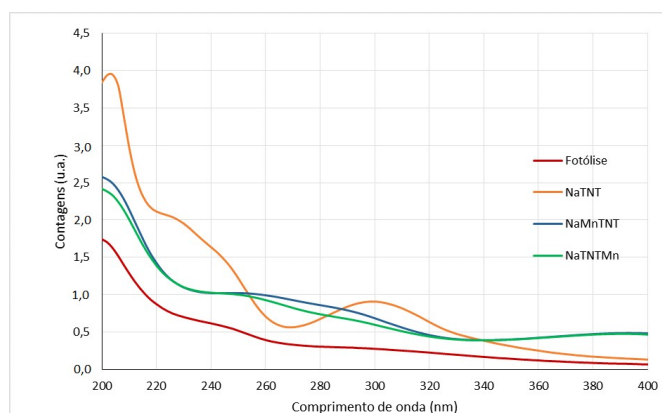


Figura 5.17 – Espectros da última alíquota da reação de degradação da sulfametazina catalisada com NaTNT e NaTNT modificados com manganês, assim como da fotólise

Em comparação com os NaTNT não-modificados, os NaTNT modificados com manganês (NaMnTNT e NaTNT(Mn)) conseguem degradar melhor os metabolitos de SMZ. No entanto, para um comprimento de onda de 220-250 nm, existe uma pequena banda, mostrando que existe ainda uma notável concentração de SMZ.

A modificação dos NaTNT com manganês representa um grande melhoramento quando comparado com os NaTNT na sua capacidade fotocatalítica, no entanto esta não excede os resultados obtidos pela fotólise.

Na Figura 5.18 são apresentados a evolução da fotodegradação da SMZ na presença de NaTNT(Cu) e NaCuTNT.

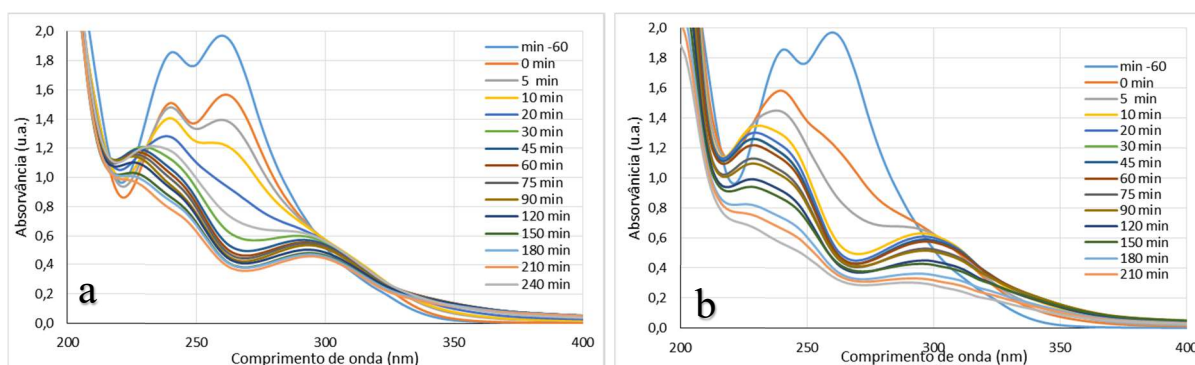


Figura 5.18 – Espectros da degradação de SMZ fotocatalisada com NaTNT(Cu) (a) e NaCuTNT (b)

Dado o aumento da intensidade do pico a 254 nm, durante os 60 minutos de escuro, pode concluir-se que a reação de extrusão do  $\text{SO}_2$  não ocorreu com a mesma intensidade do que nos casos anteriores. Para além do mais, pode-se concluir que houve adsorção de água durante esse período.

Neste caso, a degradação de SMZ foi concluída após 20 minutos de reação sendo que, em ambos os catalisadores apresentam absorvâncias idênticas a 254 nm a 20 minutos de reação, indicando que a degradação de SMZ catalisado por NaCuTNT e NaTNT(Cu) ocorreu à mesma velocidade.

Na Figura 5.19 são apresentados os espectros da alíquota retirada aos 240 minutos de cada estudo, de modo a poder averiguar a potencial de existência de metabolitos da SMZ.

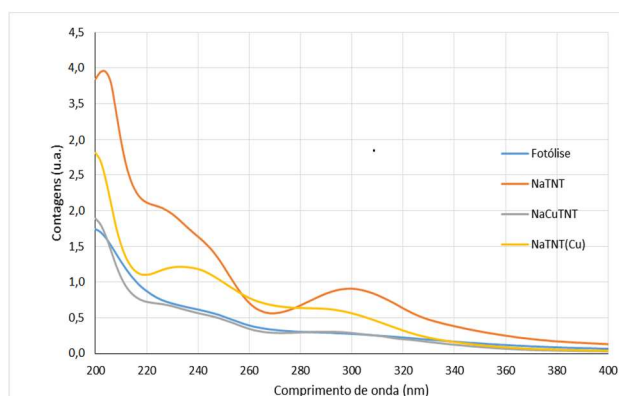


Figura 5.19 – Espectros da alíquota da reação de degradação da sulfametazina recolhida aos 240 minutos, catalisada com NaTNT e NaTNT modificados com cobre, assim como a fotólise

Neste caso, temos que a reação catalisada por NaCuTNT resultou numa melhor degradação dos seus metabolitos, tendo sido ligeiramente melhor que a fotólise. Por outro lado a reação catalisada por NaTNT(Cu), não teve tão boa prestação na degradação dos metabolitos de SMZ. Mesmo assim, estes tiveram uma melhor prestação que os NaTNT não modificados.

Na Figura 5.20 é apresentada a evolução da degradação da SMZ fotocatalisada na presença de NaTNT(Cr) e NaCrTNT.

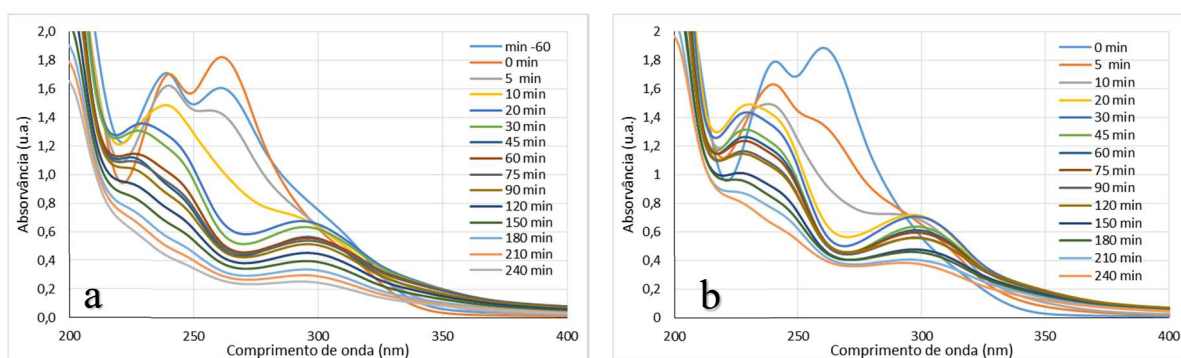


Figura 5.20 – Espectros de degradação de SMZ fotocatalisada com NaCrTNT (a) e NaTNT(Cr) (b)

Durante o período de contacto da solução com os NaTNT(Cr) verificou-se uma diminuição da concentração de SMZ com a ocorrência da reação de extrusão de  $\text{SO}_2$ . No contacto com NaCrTNT, observa-se ainda uma diminuição proporcional dos dois sinais iniciais, indicando que houve adsorção de SMZ pelos NaCrTNT mas que não deverá ter havido reação de extrusão de  $\text{SO}_2$ .

A degradação de SMZ ocorreu mais rapidamente, quando esta foi catalisada por NaTNT(Cr) (10 minutos) do que quando esta foi catalisada por NaCrTNT (30 minutos). Para estes momentos a degradação da SMZ nos seus metabolitos, verificou-se que a absorvância ao comprimento de onda de 254 nm é idêntica nos dois casos.

Na Figura 5.21 são apresentados os espectros da alíquota retirada aos 240 minutos de cada estudo, de modo a poder averiguar a potencial bem como a existência de metabolitos da degradação de SMZ fotocatalisada na presença de NaTNT, NaCrTNT e NaTNT(Cr) em comparação com a fotólise e com a degradação fotocatalisado por NaTNT.

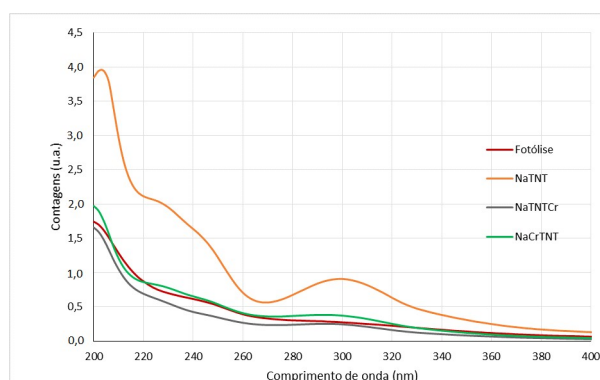


Figura 5.21 – Espectros da última alíquota da reação de degradação da sulfametazina catalisada com NaTNT, NaTNT modificados com crómio, assim como por fotólise

Finalmente, a reação catalisada por NaTNT(Cr) resultou numa melhor degradação dos seus metabolitos, tendo sido melhor que a fotólise. A reação catalisado por NaTNT(Cu), teve uma prestação muito semelhante na degradação dos metabolitos de SMZ que teve na fotólise. Foi conseguida uma melhor prestação que os NaTNT não modificados.

Deve saliente-se mais uma vez que as alíquotas devem ser analisadas por uma técnica que permita determinar a quantidade de poluente presente. Esta análise é essencial para ser possível uma correta e mais precisa, avaliação dos resultados.





## **6. CONCLUSÕES**



Neste trabalho os nanotubos de titanato modificados foram sintetizados com sucesso. Segundo a análise dos difratogramas de raios-X, a substituição de íões de sódio por íões de metais de transição não alterou significativamente a estrutura dos titanatos. A análise TEM mostra também que a morfologia tubular não é alterada pela substituição dos íões nas intercamadas. Pela análise dos materiais dopados por difração de raios-X, é observável que estes metais não vão ocupar as intercamadas e, por isso, encontram-se na estrutura dos titanatos substituindo parcialmente o titânio.

Foi possível substituir os íões das intercamadas com bastante sucesso sendo que, a melhor percentagem de adsorção de íões em solução foi, por ordem decrescente,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Os NaTNT modificados pela adsorção de íões de metais de transição, quando colocados em contacto com água, sob agitação e irradiado com luz ultravioleta, mostraram-se bastante estáveis.

No que diz respeito ao estudo da cinética de adsorção, observa-se que apesar dos íões de  $\text{Mn}^{2+}$  (0,83 Å),  $\text{Cu}^{2+}$  (0,72 Å),  $\text{Ni}^{2+}$  (0,69 Å) e  $\text{Cr}^{3+}$  (0,61 Å), possuírem um raio iónico inferior ao do  $\text{Na}^+$  (1,08 Å), apenas os íões  $\text{Cu}^{2+}$  adsorvem-se completamente. Por outro lado, apenas aproximadamente 80 % dos íões  $\text{Mn}^{2+}$  foram adsorvidos num intervalo de 4 horas e aproximadamente 40 % dos íões  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{2+}$  foram adsorvidos num intervalo de 24 horas. Esta discrepância pode dever-se à maior capacidade dos íões  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  formarem uma camada de solvatação.

Os NaTNT não-modificados sintetizados têm um hiato ótico de aproximadamente 3,33 eV. Tanto a substituição dos íões sódio por íões de metais de transição, como a dopagem, resultou numa diminuição do hiato ótico. Os materiais com hiatos óticos mais baixos foram os NaTNT(Mn) e NaMnTNT (2,36 e 2,79 eV respetivamente). Houve pequenas alterações do hiato ótico após a irradiação dos mesmos devido a alterações do estado de oxidação dos metais adsorvidos. No entanto, estas não se refletiram numa grande alteração aos hiatos óticos originais. Dos NaTNT modificados com níquel e cobre, os hiatos óticos dos materiais dopados são menores do que os modificados por troca iónica, o contrário sucede no caso dos NaTNT modificados com crómio e manganês. O material para o qual se obteve um menor hiato ótico foi o NaTNT(Mn), com um hiato ótico de 2,36 eV.

Relativamente à capacidade de geração de  $\text{OH}^\bullet$ , foi obtido em todos os casos exceto com os NaTNTCu, eficiências superiores aos NaTNT. No entanto, só com os NaNiTNT, NaTNT(Ni) e NaCrTNT se obtiveram prestações superiores à fotólise. De todos os materiais estudados, a amostra NaCrTNT foi a mais catalítica na produção do radical hidroxilo. No caso dos materiais modificados por troca iónica, as modificações por níquel e crómio tiveram as melhores eficiências.

Na degradação de cafeína, as amostras que tiveram pior prestação foram NaTNT(Cu) e NaTNT(Cr), com taxas de degradação de 20 e 10 %, respetivamente. Por outro lado, a amostra NaCuTNT foi o material com o qual se obtiveram os melhores resultados, 85 % de degradação. Os melhores fotocatalisadores, a seguir ao NaCuTNT, foram os NaNiTNT, com 70 % de cafeína degradada e os NaTNT(Ni) com 65 % de cafeína degradada. Este teve um desempenho idêntico ao conseguido com a amostra não modificada. Dado que os materiais modificados com níquel são bons geradores de  $\text{OH}^\bullet$ , pode-se concluir que estes radicais participam ativamente na reação de fotodegradação de cafeína. A fotodegradação de cafeína com NaTNT(Cr) e NaCrTNT teve um sucesso de 10 e 50 %, respetivamente. Este facto pode dever-se à natureza do metal que compromete a cinética de reação do  $\text{OH}^\bullet$  com a cafeína.

Finalmente, na degradação da sulfametazina, foram os materiais modificados com crómio e cobre que foram mais eficientes como fotocatalisadores. Destes, apenas os NaTNT(Cu) não foram tão eficientes na degradação dos metabolitos da sulfametazina. Com estas observações, podemos concluir que, para a degradação da sulfametazina, a geração do  $\text{OH}^\bullet$ , não é tão importante, visto que os melhores

geradores de radicais hidroxilo são aqueles que apresentam menores taxas de degradação deste antibiótico. No entanto, para a degradação de alguns dos seus metabolitos (por exemplo, o metabolito B), a existência deste radical oxidante é um fator importante. Em geral, os materiais modificados por troca iônica são ligeiramente menos eficientes na fotodegradação dos metabolitos da SMZ, que os materiais dopados.

Na maioria dos casos, as diferenças de eficiências entre os NaTNTs dopados e os NaTNT modificados por troca iônica, não é muito elevada. Caso se adeque, a dupla funcionalidade dos NaTNT pode ser útil para a extração de metais do meio ambiente ou de efluentes industriais e, posteriormente, os materiais recuperados podem ser usados para catalisar outros poluentes orgânicos que possam existir nesses efluentes. Assim, os NaTNT são bastante promissores na remoção de metais pesados das águas, nomeadamente o  $\text{Cu}^{2+}$  e o  $\text{Mn}^{2+}$ . Os NaTNT(M) são ligeiramente menos fotocatalisadores que os NaMTNT, no entanto estes apresentam uma boa capacidade fotocatalítica, nomeadamente os NaTNT(Mn).

Dado não ter sido possível determinar quantitativamente a degradação da SMZ e dos seus metabolitos por espectrofotometria de UV-vis, a análise dos produtos desta reação por HPLC-MS, poderá ser vantajosa para melhor averiguar as capacidades fotocatalíticas dos materiais dopados.

No que refere à modificação dos NaTNT, será interessante estudar a adsorção competitiva de metais pesados em sistemas com duas ou mais espécies ou estados de oxidação. Para além do mais, neste trabalho não foi estudada a capacidade adsortiva dos NaMTNT, que pode ser interessante para averiguar se os materiais que se concluiu ser melhores fotocatalisadores, são também bons adsorventes.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**



- [1] J. Srivastava, H. Chandra, N. Singh e S. J. S. Kalra, "Understanding the Deleopment of Environmental Resistance Among Microbes: A Review," *Clean - Soil, Air, Water*, vol. 44, pp. 1-8, 2016.
- [2] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille e P. Hartemann, "Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature," *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol. 214, pp. 442-448, 2011.
- [3] T. A. Ternes, A. Joss e H. Siegrist, "Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in waste water treatment," *American Chemical Society*, pp. 392-399, 2004.
- [4] D. J. Lapworth, N. Baran, M. E. Stuart e R. S. Ward, "Emerging organic contaminants in groudwater: A review of sources, fate and occurence," *Environmental pollution*, vol. 163, pp. 287-303, 2012.
- [5] N. A. D. Program, "Concentration vs Deposition," 2014. [Online]. Available: <http://nadp.sws.uiuc.edu/educ/concvdep.aspx>. [Acedido em 8 August 2016].
- [6] I. J. Buerge, M. Keller, H. R. Buser, M. D. Müller e T. Poiger, "Saccharin and other artificial sweeteners in soils: estimated inputs from agriculture and households, degradation, and leaching to groundwater.," *Environmental Science and Tecnology*, pp. 615-621, 2011.
- [7] M. la Farré, S. Pérez, L. Kantiani e D. Barceló, "Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in aquatic environment," *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 27, pp. 991-1007, 2008.
- [8] T. A. Ternes, "Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and riversl," *Water Research*, vol. 11, p. 3245-3260, 1998.
- [9] D. W. Kolpin, E. T. Furlong, M. T. Meyer, E. M. Thurman, S. D. Zaugg, L. B. Barber e H. T. Buxton, "Pharmaceuticals, Hormanes, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance," *Environmental Science and Tecnology*, vol. 36, pp. 1202-1211, 2002.
- [10] B. Kasprzyk-Hordern, R. M. Dinsdale e A. J. Guwy, "The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters," *Water research*, vol. 43, pp. 362-380, 2009.
- [11] J. E. James, "Acute and Chronic Effects of Caffein on Performace, Mood, Headache, and Sleep," *Neuropsychobiology*, vol. 38, pp. 32-41, 1998.
- [12] R. J. Egan, C. L. Bergner, P. C. Hart, J. M. Cachat, P. R. Canavello, M. F. Elegante, S. I. Elkhayat, B. K. Bertels, A. K. Tien, D. H. Tien, S. Mohnot, E. Beeson, E. Glasgow, H. Amri, Z. Zukowska e A. V. Kalueff, "Understanding behavioral and physiological phenotypes of stress and anxiety in zebrafish," *Behavioural Brain Research*, vol. 205, pp. 38-44, 2009.
- [13] A. M. Gibson, R. M. Morgan e A. G. Nikitin, "The Effect of Caffeine on the Bacterial Populations in a Freshwater Aquarium System," *Student Summer Scholars*, p. Paper 31, 2009.
- [14] M. Pérez-Moya, M. Graells, G. Castells, J. Amigó, E. Ortega, G. Buhigas, L. M. Pérez e H. D. Mansilla, "Characterization of the degradation performace of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process," *Water Research*, vol. 44, pp. 2533-2540, 2010.

- [15] A. Yu-Chen e Y.-T. Tsai, "Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: Impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities," *Science of the Total Environment*, vol. 407, pp. 3793-3802, 2009.
- [16] R. Singh, N. Gautam, A. Mishra e R. Gupta, "Heavy metals and living systems: An overview," *Indian Journal of Pharmacology*, vol. 43, n° 3, pp. 246-253, 2011.
- [17] G. Lofrano, G. Libralato, F. G. Acanfora, L. Pucci e M. Carotenuto, "Which lesson can be learnt from a historical contamination analysis of the most pollutes river in Europe," *Science of the Total Environment*, Vols. 524-525, pp. 246-259, 2015.
- [18] E. A. Malczyk e B. A. Branfireun, "Mercury in sediment, water, and fish in a managed tropical wetland-lake ecosystem," *Science of Total Environment*, Vols. 524-525, pp. 260-268, 2015.
- [19] C. Rumisha, M. Elskens, M. Leemakers e M. Kochzius, "Trace metal pollution and its influence on the community structure of soft bottom molluscs in intertidal areas of the Dar es Salaam coast, Tanzania," *Marine pollution bulletin*, vol. 64, n° 3, pp. 521-531, 2012.
- [20] F. Fu e Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review," *Journal of environmental management*, vol. 3, pp. 407-418, 2011.
- [21] D. Yang, Z. Zheng, H. Lui, H. Zhu, X. Ke, Y. Xu, D. Wu e Y. Sun, "Layered Titanate Nanofibers as Efficient Adsorbents for Removal of Toxic Radioactive and Heavy Metal Ions from Water," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 112, n° 42, pp. 16275-16280, 2008.
- [22] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi e D. W. Bahnemann, "Environmental Application of semiconductor Photocatalysis," *American Chemical Society*, vol. 95, pp. 69-96, 1995.
- [23] B. Barrocas, A. J. Silvestre, A. G. Rolo e O. C. Monteiro, "The effect of ionic Co presence on the structural, optical and photocatalytic properties of modified cobalt-titanate nanotubes," *Physical-Chemistry and Chemical Physics*, vol. 18, pp. 18081-18093, 2016.
- [24] M.-Z. Ge, C.-Y. Cao, H. Jian-Ying, L. Shu-Hui, S.-N. Zhang, S. Deng, Q.-S. Li, K.-Q. Zhang e Y.-K. Lai, "Synthesis, modification, and photo/photoelectrocatalytic degradation application of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: a review," *Nanotechnology Reviews*, vol. 5, n° 1, pp. 135-145, 2016.
- [25] C. E. Housecroft e A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Londres: Pearson Education Limited, 2008.
- [26] P. Atkins e J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford: Oxford university press, 2010.
- [27] L. Nan, C. Xiaoyin, Z. Jinli e J. W. Schwank, "A review on TiO<sub>2</sub>-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications," *Catalysis Today*, vol. 225, pp. 34-51, 2014.
- [28] J. Hye Seong, H. Young Joon, L. Yirui, C. Jeonghui, K. Yong-Jim e Y. Gyu-Chul, "Photocatalysis using GaN Nanowires," *Environmental Science and Engineering*, vol. 2, pp. 637-642, 2008.
- [29] P. Hoyer, "Formation of a Titanium Oxide Nanotube Array," *Langmuir*, vol. 12, pp. 1411-1413, 1996.
- [30] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino e K. Niihara, "Formation of Titanium Oxide Nanotube," *Langmuir*, vol. 14, pp. 3160-3163, 1998.



- [31] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Buotry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin e M. Aucouturier, "Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy," *Surface and Interface Analysis*, vol. 27, pp. 629-637, 1999.
- [32] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich e F. C. Walsh, "Protonated Titanates and TiO<sub>2</sub> Nanosructured Materials: Synthesis, Properties, and Application," *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 2807-2824, 2006.
- [33] S. Brunauer, P. H. Emmett e E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *Journal of the Americal Chemistry Society*, vol. 60, pp. 309-319, 1938.
- [34] E. K. Ylhäinen, M. R. Nunes, A. J. Silvestre e O. C. Monteiro, "Synthesis of titanate nanostructures using amorphous precursor material and their adsorption/photocatalytic properties," *Journal of Materials Science*, vol. 47, p. 4305–4312, 2012.
- [35] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler e S. R. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
- [36] "ABC of diffuse reflection method: SHIMADZU (Shimadzu corporation)," Shimadzu corporation, 1999. [Online]. Available: <http://www.shimadzu.com/an/ftir/support/ftirtalk/talk1/intro.html>. [Acedido em 15 September 2016].
- [37] E. Ruska, "The Transmission Electron Microscope," 2016. [Online]. Available: <http://www.nobelprize.org/educational/physics/microscopes/tem/>. [Acedido em 8 August 2016].
- [38] "X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Surface Analysis Technique," 2016. [Online]. Available: <https://www.pha.com/surface-analysis-techniques/xps-esca.html>. [Acedido em 14 September 2016].
- [39] K.-i. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe e K. Hashimoto, "Quantum yields of active oxidative species formed on TiO<sub>2</sub> photocatalyst," *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, vol. 134, pp. 139-142, 2000.
- [40] W. Ting, L. Wen , X. Nan e N. Jinren, "Adsorption and desorption of Cd(II) onto titanate nanotubes and efficient regeneration of tubular structures," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 250, pp. 379-386, 2013.
- [41] V. Bem, M. C. Neves, M. R. Nunes, A. J. Silvestre e O. C. Monteiro, "Influence of the sodium/proton replacement on the structural, morphological and photocatalytic properties of titanate nanotubes," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 232, pp. 50-56, 2012.
- [42] L. Shin-Shou, L. Chung-Kung, C. Huang-Chi, W. Chen-Cai e J. Lain-Chuen, "Application of titanate nanotubes for Cu(II) ions adsorptive removal from aqueous solutions," *Chemical Engeneering Journal*, vol. 147, pp. 188-193, 2009.
- [43] B. Barrocas, C. D. Nunes, M. L. Carvalho e O. C. Monteiro, "Titanate nanotubes sensitized with nanoparticles: Synthesis, characterization and in-situ pollutants photodegradation," *Applied Surface Science*, vol. 385, pp. 18-27, 2016.
- [44] Z. A. ALothman, "A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials," *Materials*, vol. 5, pp. 2874-2902, 2012.

- [45] C. Guo, J. Xu, S. Wang, Y. Zhang, Y. He e X. Li, "Photodegrdation of sulfamethazine in an aqueous solution by a bismuth molybdate photocatalyst," *Catalysis Science & Technology*, vol. 3, pp. 1603-1611, 2013.
- [46] R. R. Marques, M. J. Sampaio, P. M. Carrapiço, C. G. Silva, S. Morales-Torres, G. Dražić, J. L. Faria e A. M. Silva, "Photocatalytic degradation of caffeine: Devoloping solution for emerging pollutants," *Catalysis Today*, vol. 209, pp. 108-115, 2013.

**ANEXOS**



## Anexo I – Exemplo de cálculo do hiato ótico

Na tabela abaixo, apresentam-se os dados de refletância difusa dos NaTNT. Em primeiro lugar, deve-se converter os valores percentuais da refletância difusa, para valores absolutos dividindo estes valores por 100 %.

$\lambda$ (nm)	R%	R
300	9,53	0,0953
302	9,84	0,0984
304	9,97	0,0997
306	10,20	0,1020
308	10,37	0,1037
310	10,73	0,1073
312	11,09	0,1109

De seguida, deve-se converter os valores de refletância para valores de absorvância usando a expressão de Kubelka-Munk. Far-se-ão os cálculos para os valores de R a 300 nm.

$$KM = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{(1 - 0,095)^2}{2 \times 0,095} = \frac{0,82}{0,19} = 4,30$$

Na tabela seguinte são apresentados os valores de KM para os outros comprimentos de onda seleccionados.

$\lambda$ (nm)	R%	R	KM
300	9,53	0,0953	4,30
302	9,84	0,0984	4,13
304	9,97	0,0997	4,06
306	10,20	0,1020	3,95
308	10,37	0,1037	3,87
310	10,73	0,1073	3,71
312	11,09	0,1109	3,56

Seguidamente, calculou-se a energia da radiação incidente em eletrões-volt, segundo a expressão seguinte;

$$E(eV) = \frac{E(nm)}{1240} = \frac{300}{1240} = 4,13 \text{ eV}$$

Na tabela seguinte apresentam-se os valores das energias de radiação incidente (eV).

$\lambda$ (nm)	E (eV)	R%	R	KM
300	4,13	9,56	0,095	4,30
302	4,11	9,84	0,098	4,13
304	4,08	9,97	0,010	4,06
306	4,05	10,20	0,10	3,95
308	4,03	10,39	0,10	3,87
310	4,00	10,73	0,11	3,71
312	3,97	11,09	0,11	3,56

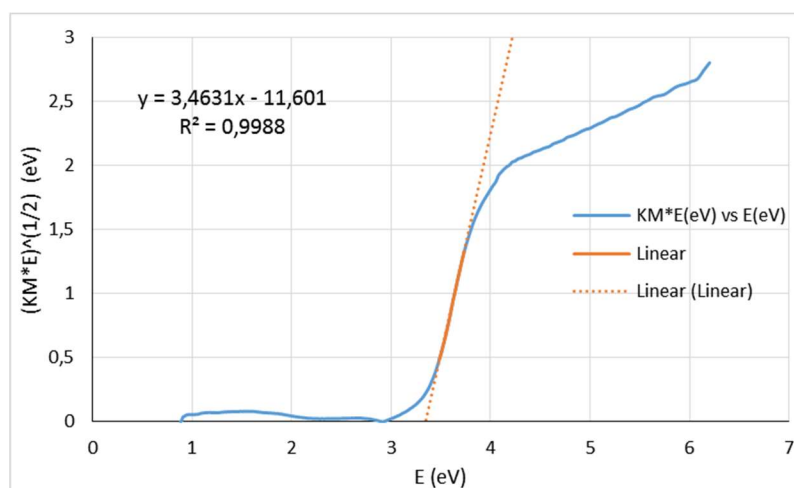
Finalmente, foi calculado:

$$\sqrt{KM \times E} \text{ (eV)} = \sqrt{4,30 \times 4,21} = \sqrt{18,11} = 4,21$$

Na tabela seguinte apresentam-se os valores de  $\sqrt{KM \times E}$ ;

$\lambda$ (nm)	E (eV)	R%	R	KM	$\sqrt{KM \times E}$ (eV)
300	4,13	9,52	0,095	4,30	4,21
302	4,11	9,84	0,098	4,13	4,12
304	4,08	9,97	0,010	4,064	4,07
306	4,05	10,20	0,10	3,95	4,00
308	4,03	10,37	0,10	3,87	3,95
310	4,00	10,73	0,11	3,71	3,85
312	3,97	11,09	0,11	3,56	3,76

De seguida, foi traçado um gráfico de  $\sqrt{KM \times E}$  vs. E(eV), onde  $y = \sqrt{KM \times E}$  (eV) e  $x = E$  (eV);



Usando o método dos mínimos quadrados, foi traçada uma reta com os valores onde existe um aumento acentuado do declive da função ou seja, os valores destacados a laranja, resultando na seguinte expressão com um coeficiente de correlação de 0,999;

$$\sqrt{KM \times E} = 3,46 \times E - 11,601$$

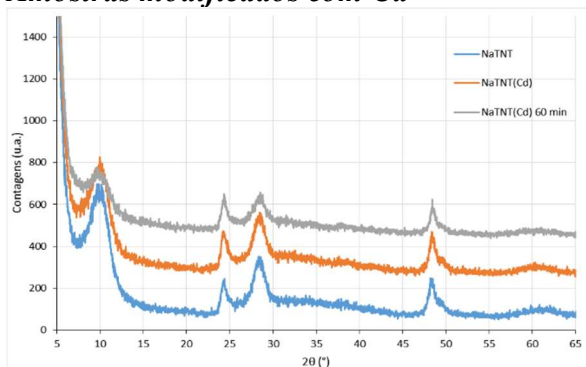
Finalmente, para determinar o hiato ótico, determina-se o valor se E (eV) quando  $\sqrt{KM \times E}$  (eV) igual a zero ou seja, a abcissa na origem;

$$\sqrt{KM \times E} = 3,46 \times E - 11,60 \Rightarrow 0 = 3,46 \times E - 11,60 \Leftrightarrow \frac{11,60}{3,46} = E = 3,35 \text{ (eV)}$$

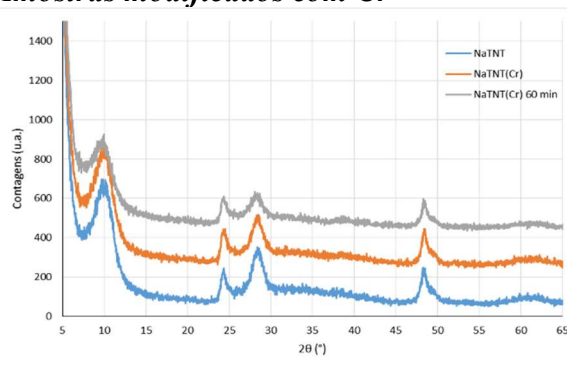
Obtendo-se, finalmente o valor do hiato ótico de 3,35 eV.

## Anexo II – Difractogramas das amostras

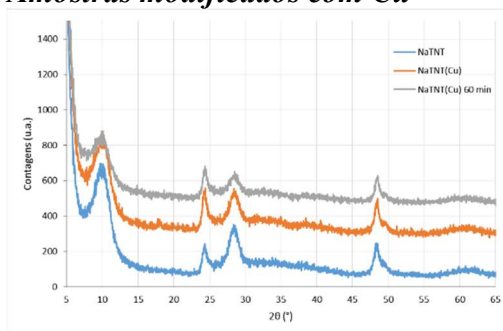
*Amostras modificados com Cd*



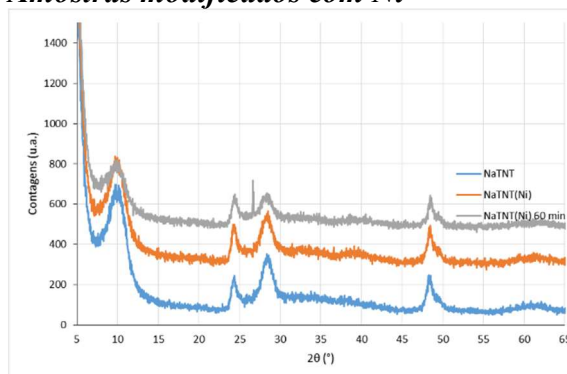
*Amostras modificados com Cr*



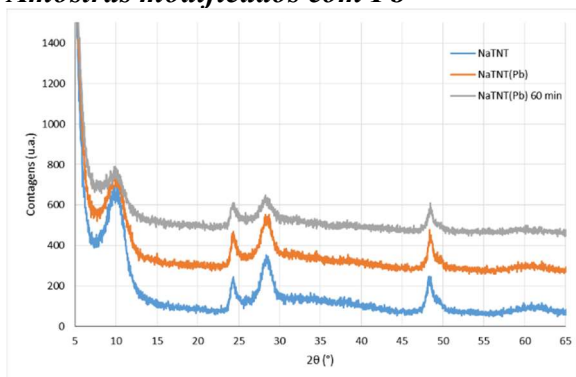
*Amostras modificados com Cu*



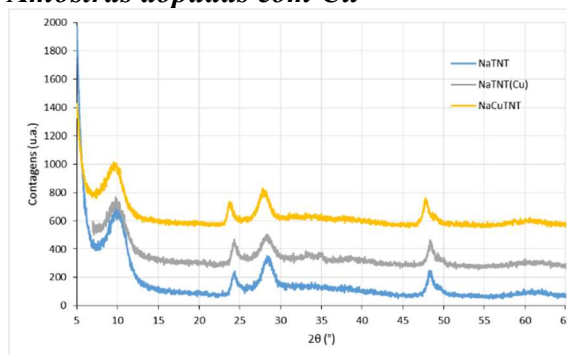
*Amostras modificados com Ni*



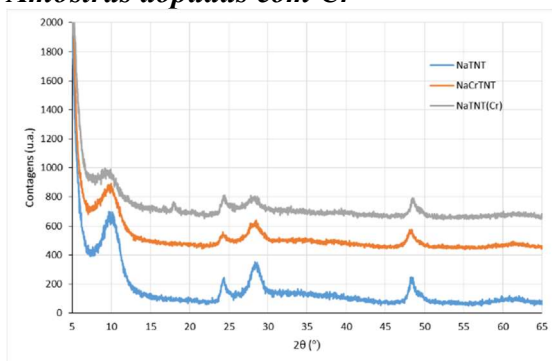
*Amostras modificados com Pb*



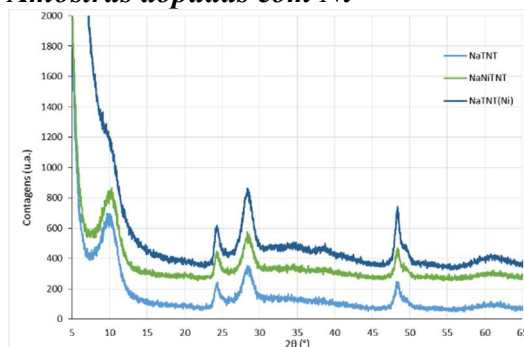
*Amostras dopadas com Cu*



*Amostras dopadas com Cr*



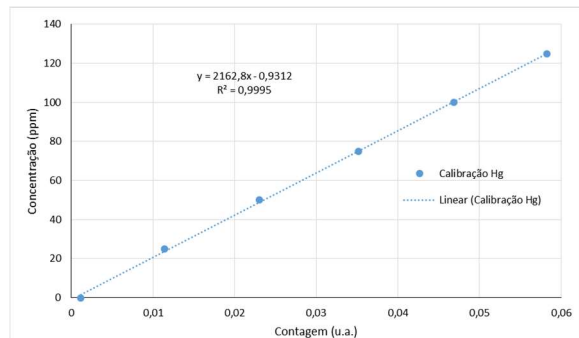
*Amostras dopadas com Ni*



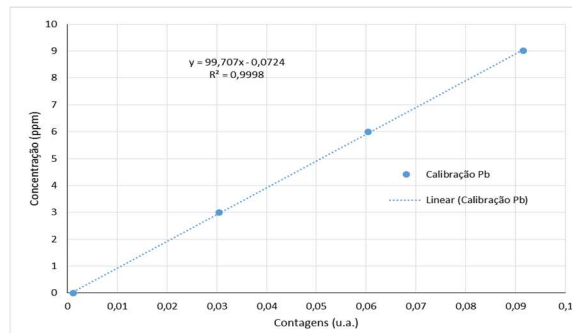


## Anexo III – Retas de calibração do iões metálicos

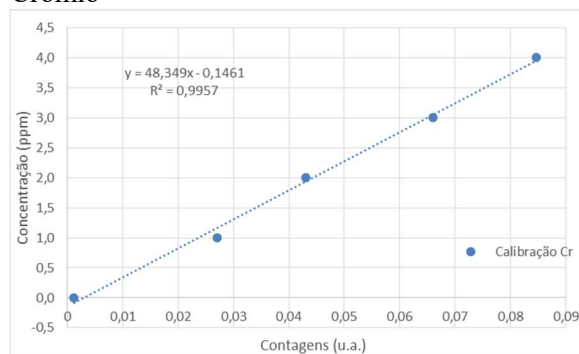
**Mercurio**



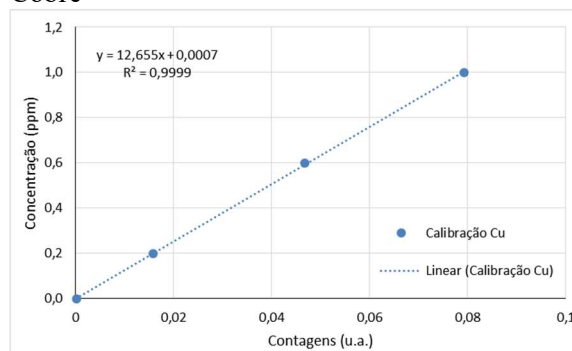
**Chumbo**



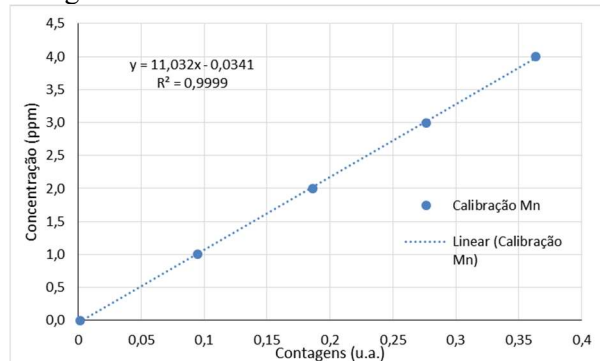
**Crómio**



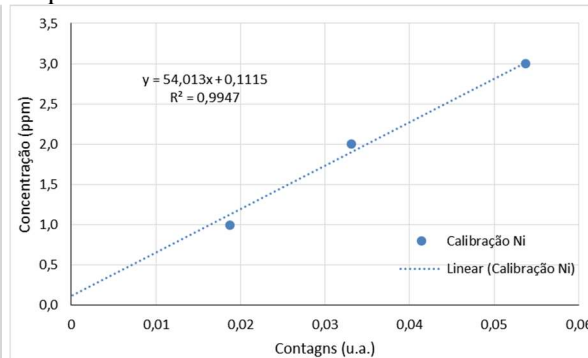
**Cobre**



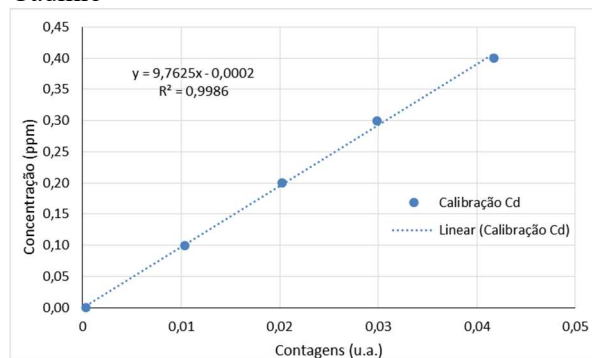
**Manganês**



**Níquel**

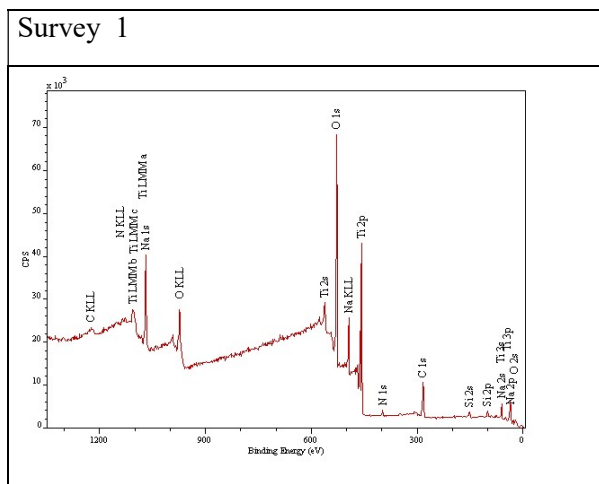


**Cádmio**



## Anexo IV – Dados de XPS

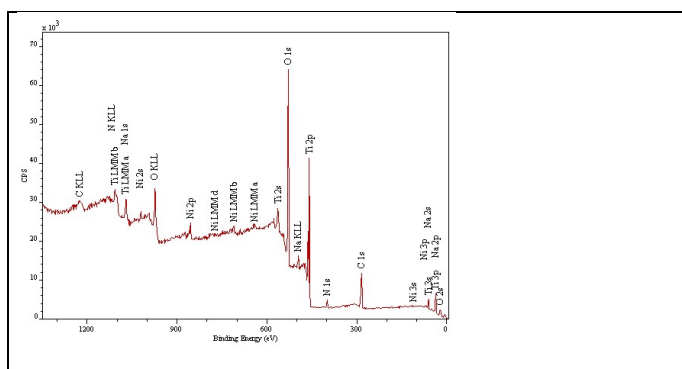
### *NaTNT não-modificados*



*Análise ponderal com base nas ROI (normalizado a 100%)*

Element	Sens. Factor	Area (cps eV)	At%
C 1s	0.278	2038.30	22.37
N 1s	0.477	357.00	2.28
O 1s	0.78	12192.80	47.70
Na 1s	1.69	4607.90	8.32
Si 2p	0.328	421.20	3.92
Ti 2p1 + 2p3	2	10102.20	15.41

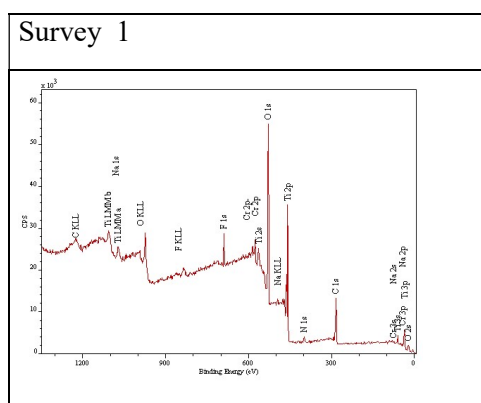
### *NaTNT modificados com níquel por troca iônica*



*Análise ponderal com base nas ROI (normalizado a 100%)*

Element	Sens. Factor	Area (cps eV)	At%
C 1s	0.278	2294.00	27.25
N 1s	0.477	370.90	2.57
O 1s	0.78	11700.50	49.53
Na 1s	1.69	1219.70	2.38
Ti 2p1 + 2p3	2	9762.30	16.12
Ni 2p1 +2p3	4.04	2627.60	2.15

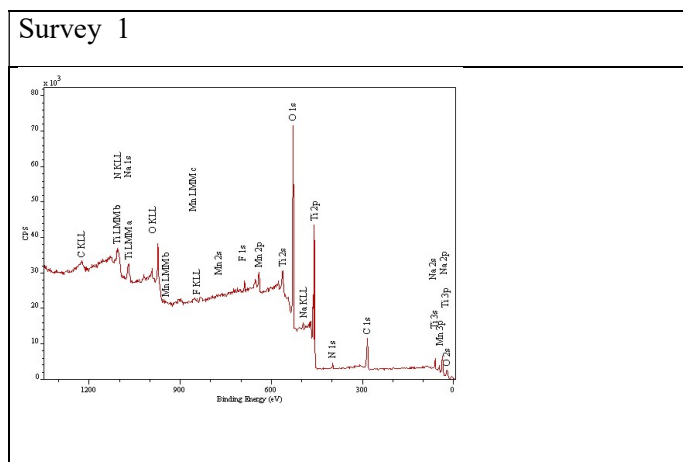
*NaTNT modificados com crômio por troca iônica*



*Análise ponderal com base nas ROI (normalizado a 100%)*

Element	Sens. Factor	Area (cps eV)	At%
C 1s	0.278	2551.40	32.89
N 1s	0.477	219.30	1.65
O 1s	0.78	10314.40	47.40
Na 1s	1.69	146.20	0.31
Ti 2p1 + 2p3	2	7869.50	14.10
Cr 2p1 + 2p3	2.43	2472.90	3.65

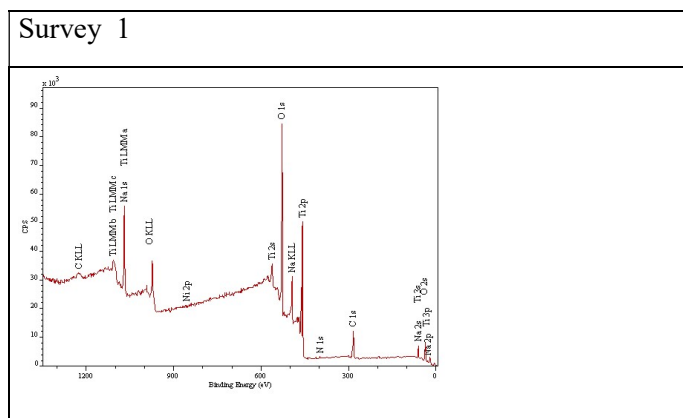
## *NaTNT modificados com manganês por troca iônica*



*Análise ponderal com base nas ROI (normalizado a 100%)*

Element	Sens. Factor	Area (cps eV)	At%
C 1s	0.278	2113.40	25.96
N 1s	0.477	218.00	1.56
O 1s	0.78	11625.40	50.89
Na 1s	1.69	594.90	1.20
Ti 2p1 + 2p3	2	10427.80	17.80
Mn 2p1 +2p3	2.66	2018.60	2.59

## *NaTNT modificados com níquel por dopagem*

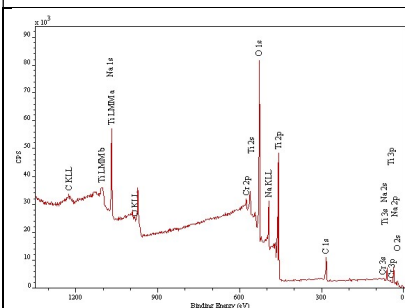


*Análise ponderal com base nas ROI (normalizado a 100%)*

Element	Sens. Factor	Area (cps eV)	At%
C 1s	0.278	1816.20	20.95
O 1s	0.78	12448.50	51.18
Na 1s	1.69	5247.90	9.96
Ti 2p1 + 2p3	2	11116.00	17.82
Ni 2p3	2.69	71.30	0.09

*NaTNT modificados com crômio por dopagem*

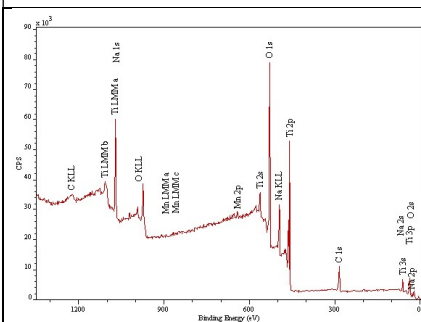
Survey 1



Element	Sens. Factor	Area (cps eV)	At%
C 1s	0.278	1900.10	20.91
O 1s	0.78	12415.40	48.70
Na 1s	1.69	5324.80	9.64
Ti 2p1 + 2p3	2	12140.40	18.57
Cr 2p1 + 2p3	2.43	1735.40	2.19

*NaTNT modificados com níquel dopados com manganês*

Survey 1



*Análise ponderal com base nas ROI (normalizado a 100%)*

<b>Element</b>	<b>Sens. Factor</b>	<b>Area (cps eV)</b>	<b>At%</b>
C 1s	0.278	1816.90	20.81
O 1s	0.78	12460.80	50.87
Na 1s	1.69	5484.20	10.33
Ti 2p1 + 2p3	2	10578.90	16.84
Mn 2p1 +2p3	2.66	960.90	1.15

## Anexo V – Áreas específicas

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction  
for NOVA instruments  
©1994-2007, Quantachrome Instruments  
version 10.0



### Analysis

Operator: GAMA  
Sample ID: NaTNT\_120-48  
Sample Desc: NaTNT\_120-48  
Sample weight: 0.0838 g  
Outgas Time: 2.5 hrs  
Analysis gas: Nitrogen  
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)  
Analysis Time: 221.9 min  
Cell ID: 72

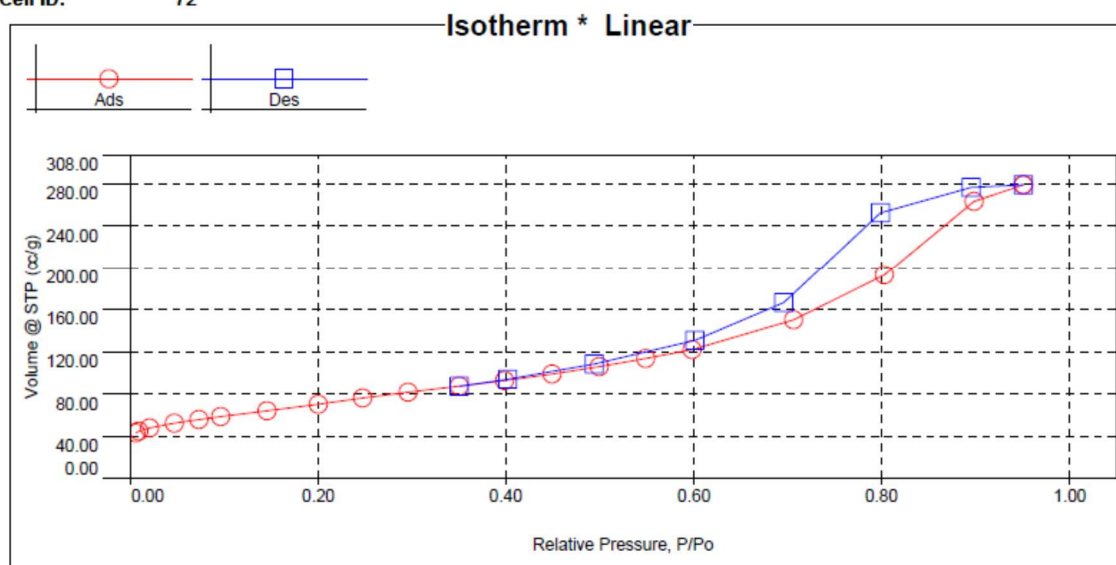
Date: 2016/06/17

Filename:  
Comment:  
Sample Volume: 0 cc  
Outgas Temp: 300.0 C  
Bath Temp: 77.3 K  
Equil time: 120/120 sec (ads/des)  
End of run: 2016/06/17 13:03:59

### Report

Operator: GAMA  
Date: 6/17/2016  
C:\Documents and Settings\gead\Desktop\Joel\NaTNT.qps

Equil timeout: 600/300 sec (ads/des)  
Instrument: Nova Station A



**Isotherm**

Relative Pressure	Volume @ STP	Relative Pressure	Volume @ STP	Relative Pressure	Volume @ STP
	[cc/g]		[cc/g]		[cc/g]
5.68900e-03	43.2319	2.95504e-01	81.6554	8.97968e-01	263.5368
9.37300e-03	44.8217	3.50291e-01	87.7283	9.50383e-01	279.3125
2.09350e-02	47.9125	3.98111e-01	92.9380	8.95060e-01	276.6349
4.66490e-02	52.4239	4.48381e-01	99.1459	7.98015e-01	252.6452
7.31950e-02	56.0176	4.99010e-01	106.0381	6.95888e-01	166.8222
9.60000e-02	58.6650	5.48157e-01	113.8793	6.01596e-01	131.2023
1.45126e-01	64.3122	5.98095e-01	122.1995	4.93985e-01	108.6250
2.00174e-01	70.4385	7.05904e-01	150.4490	4.01704e-01	94.0148
2.46950e-01	76.2554	8.02836e-01	193.2476	3.49804e-01	87.4224

**Analysis**  
Operator: GAMA  
Sample ID: NaTNT\_120-48

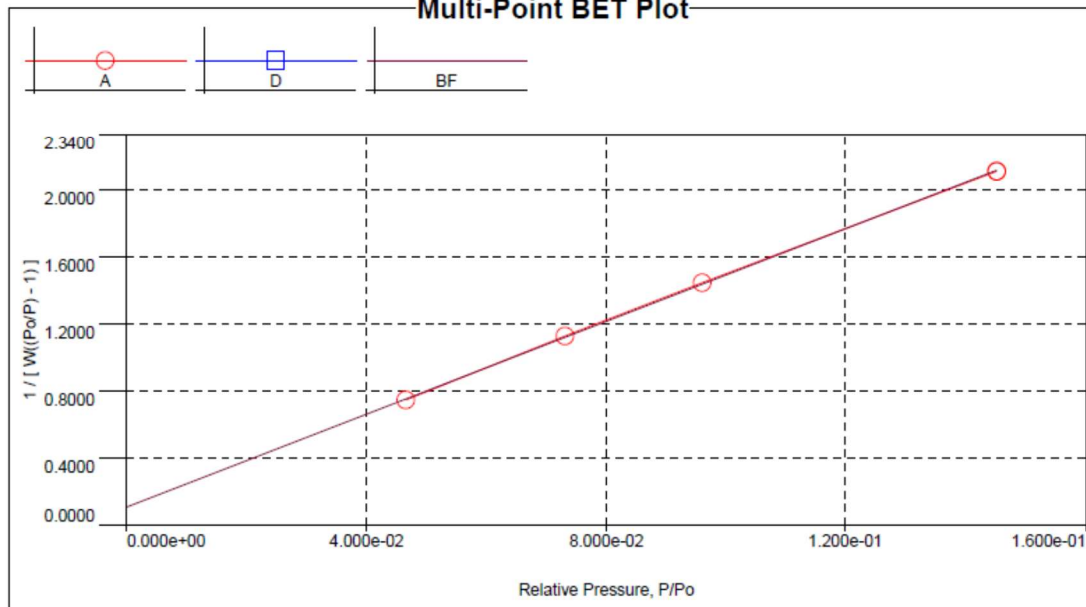
Date: 2016/06/17  
Filename:

**Report**  
Operator: GAMA  
Date: 6/17/2016  
C:\Documents and Settings\gead\Desktop\Joel\NaTNT.qps

### Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ]
4.66490e-02	52.4239	7.4681e-01	9.60000e-02	58.6650	1.4484e+00
7.31950e-02	56.0176	1.1280e+00	1.45126e-01	64.3122	2.1120e+00

### Multi-Point BET Plot



### MBET summary

Slope = 13.839  
Intercept = 1.099e-01  
Correlation coefficient, r = 0.999881  
C constant = 126.931  
Surface Area = 249.655 m<sup>2</sup>/g



**Analysis**

Operator: GAMA  
Sample ID: NaTNT\_120-48

Date: 2016/06/17  
Filename:

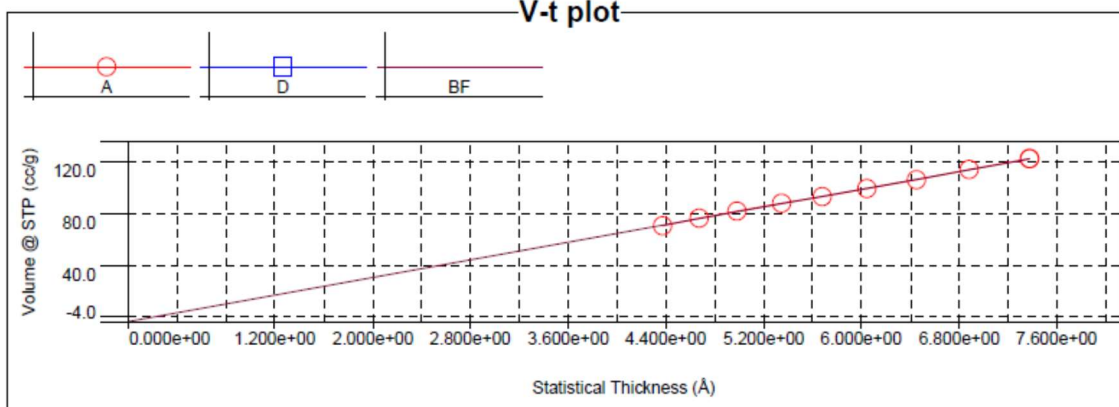
**Report**

Operator: GAMA  
Date: 6/17/2016  
C:\Documents and Settings\gead\Desktop\Joel\NaTNT.qps

**t-Plot Method Micropore Analysis**

Relative Pressure	Thickness [(Å)]	Volume @ STP [(cc/g)]	Relative Pressure	Thickness [(Å)]	Volume @ STP [(cc/g)]
2.001740e-01	4.3700e+00	70.438	4.483810e-01	6.0489e+00	99.146
2.469500e-01	4.6703e+00	76.255	4.990100e-01	6.4537e+00	106.038
2.955040e-01	4.9829e+00	81.655	5.481570e-01	6.8854e+00	113.879
3.502910e-01	5.3457e+00	87.728	5.980950e-01	7.3748e+00	122.199
3.981110e-01	5.6776e+00	92.938			

**V-t plot**



**V-t method summary**

Thickness method: DeBoer  
Slope = 17.041  
Intercept = -3.620  
Correlation coefficient, r = 0.999849  
Micropore volume = 0.000 cc/g  
Micropore area = 0.000 m<sup>2</sup>/g  
External surface area = 249.655 m<sup>2</sup>/g

**Total Pore Volume data**

Total Pore Volume

Total pore volume = 4.320e-01 cc/g for  
pores smaller than 203.3 Å (Radius)  
at P/Po = 0.95038

#### Analysis

Operator: GAMA  
Sample ID: MnTNT\_Joel  
Sample Desc:  
Sample weight: 0.07 g  
Outgas Time: 2.5 hrs  
Analysis gas: Nitrogen  
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)  
Analysis Time: 58.8 min  
Cell ID: 3

Date: 2016/06/23

Filename:  
Comment:  
Sample Volume: 0 cc  
Outgas Temp: 300.0 C  
Bath Temp: 77.3 K  
Equil time: 120/120 sec (ads/des)  
End of run: 2016/06/23 11:02:53

#### Report

Operator: GAMA  
Date: 6/23/2016  
C:\Documents and Settings\gead\Desktop\Joel\MnTNT.qps  
Equil timeout: 360/360 sec (ads/des)  
Instrument: Nova Station A

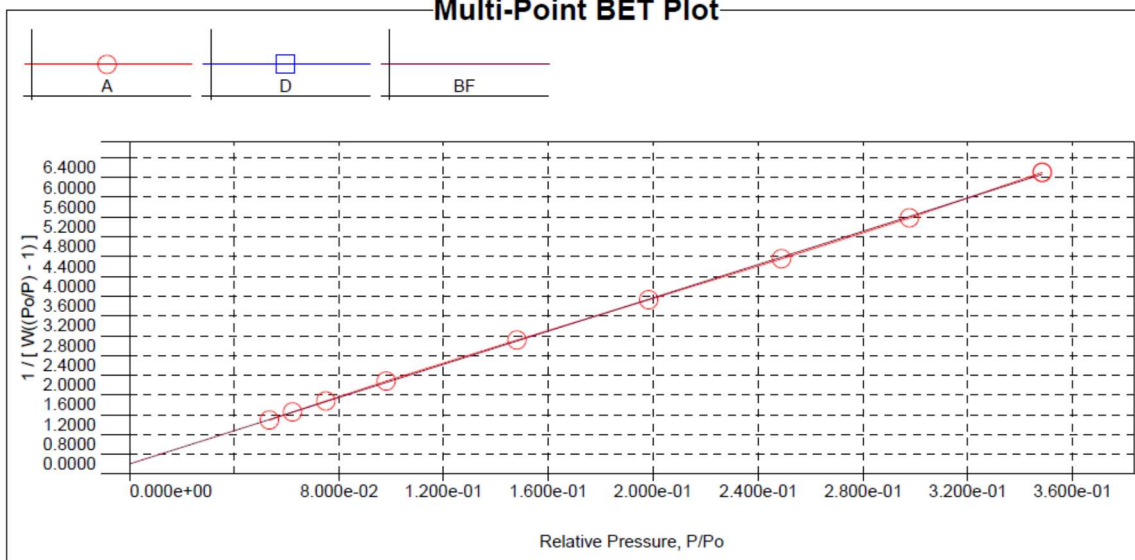
#### Data Reduction Parameters

<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

#### MBET summary

Slope = 16.825  
Intercept = 2.036e-01  
Correlation coefficient, r = 0.999913  
C constant = 83.657  
Surface Area = 204.505 m²/g

#### Multi-Point BET Plot



#### Multi-Point BET

Relative Pressure	Volume @ STP	$1 / [W((P_o/P) - 1)]$	Relative Pressure	Volume @ STP	$1 / [W((P_o/P) - 1)]$
[P/Po]	[cc/g]		[P/Po]	[cc/g]	
5.34600e-02	41.4840	1.0893e+00	1.98502e-01	56.1683	3.5279e+00
6.24310e-02	42.5574	1.2519e+00	2.48898e-01	60.8292	4.3587e+00
7.49670e-02	43.9549	1.4752e+00	2.97643e-01	65.3745	5.1866e+00
9.82100e-02	46.3397	1.8804e+00	3.48470e-01	70.0604	6.1081e+00
1.48204e-01	51.3709	2.7099e+00			

#### Analysis

Operator:GAMA  
Sample ID: tntmn\_joel  
Sample Desc:  
Sample weight: 0.07603 g  
Outgas Time: 2.5 hrs  
Analysis gas: Nitrogen  
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)  
Analysis Time: 61.5 min  
Cell ID: 14

Date:2016/07/01

Filename:  
Comment:  
Sample Volume: 0 cc  
OutgasTemp: 300.0 C  
Bath Temp: 77.3 K  
Equil time: 120/120 sec (ads/des)  
End of run: 2016/07/01 10:16:57

#### Report

Operator:GAMA  
Date:7/1/2016  
C:\Documents and Settings\gead\Desktop\Joel\Ntntmn.qps  
Equil timeout: 360/360 sec (ads/des)  
Instrument: Nova Station A

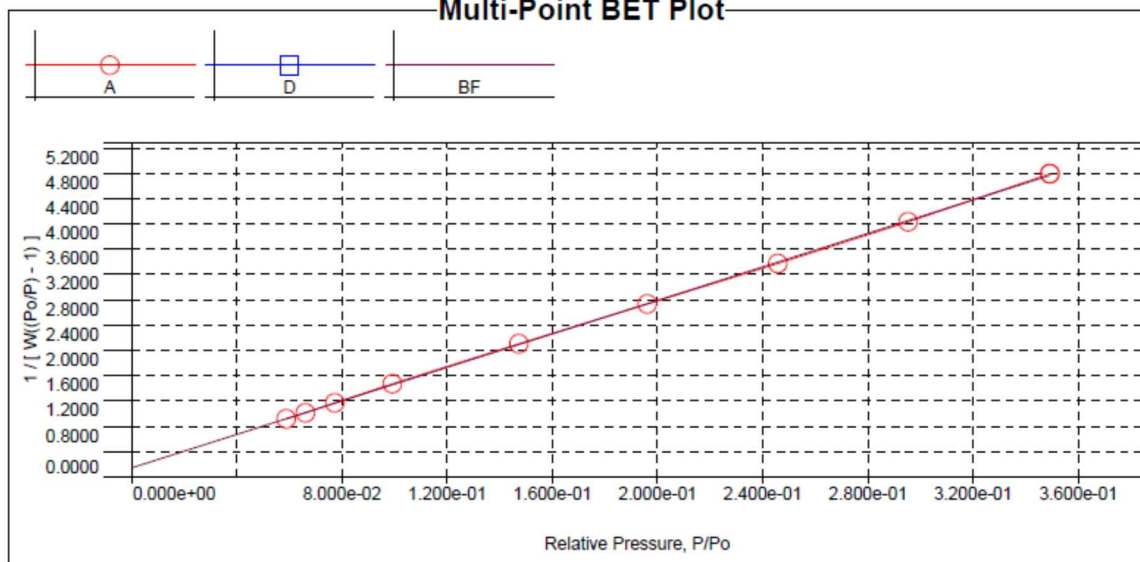
#### Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²		

#### MBET summary

Slope = 13.231  
Intercept = 1.427e-01  
Correlation coefficient, r = 0.999932  
C constant = 93.740  
Surface Area = 260.398 m²/g

#### Multi-Point BET Plot



#### Multi-Point BET

Relative Pressure	Volume @ STP	$1/[W((P_o/P) - 1)]$	Relative Pressure	Volume @ STP	$1/[W((P_o/P) - 1)]$
[P/Po]	[cc/g]		[P/Po]	[cc/g]	
5.88740e-02	54.7668	9.1392e-01	1.96172e-01	71.4536	2.7327e+00
6.59460e-02	55.7744	1.0128e+00	2.45644e-01	77.3207	3.3696e+00
7.73810e-02	57.3208	1.1707e+00	2.95307e-01	83.2008	4.0299e+00
9.91060e-02	59.9624	1.4679e+00	3.49218e-01	89.6167	4.7910e+00
1.47187e-01	65.6623	2.1031e+00			

#### Analysis

Operator: GAMA  
Sample ID: NiTNT\_Joel  
Sample Desc:  
Sample weight: 0.061 g  
Outgas Time: 2.5 hrs  
Analysis gas: Nitrogen  
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)  
Analysis Time: 55.2 min  
Cell ID: 14

Date: 2016/06/22

Filename:

Comment:

Sample Volume: 0 cc

Outgas Temp: 300.0 C

Bath Temp: 77.3 K

Equil time: 120/120 sec (ads/des)

End of run: 2016/06/22 10:46:20

#### Report

Operator: GAMA

Date: 6/22/2016

C:\Documents and Settings\gead\Desktop\Joel\NiTNT.qps

Equil timeout: 360/360 sec (ads/des)  
Instrument: Nova Station A

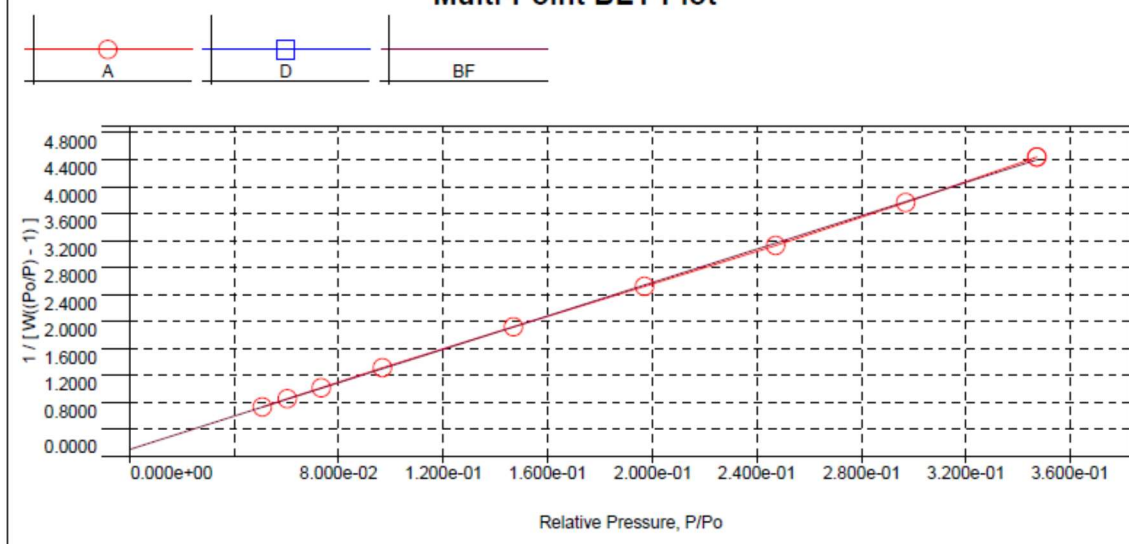
#### Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²		

#### MBET summary

Slope = 12.368  
Intercept = 1.033e-01  
Correlation coefficient, r = 0.999878  
C constant = 120.699  
Surface Area = 279.245 m²/g

#### Multi-Point BET Plot



#### Multi-Point BET

Relative Pressure	Volume @ STP	$1/[W((P_o/P) - 1)]$	Relative Pressure	Volume @ STP	$1/[W((P_o/P) - 1)]$
[P/Po]	[cc/g]		[P/Po]	[cc/g]	
5.07640e-02	58.6749	7.2926e-01	1.96970e-01	77.8815	2.5199e+00
6.02220e-02	60.2058	8.5161e-01	2.47063e-01	83.9434	3.1276e+00
7.31740e-02	62.1301	1.0167e+00	2.97177e-01	89.9297	3.7620e+00
9.65720e-02	65.1997	1.3118e+00	3.47291e-01	95.9062	4.4389e+00
1.46743e-01	71.6124	1.9215e+00			



#### Analysis

Operator: GAMA  
Sample ID: tntni\_joel  
Sample Desc:  
Sample weight: 0.0496 g  
Outgas Time: 2.5 hrs  
Analysis gas: Nitrogen  
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)  
Analysis Time: 53.6 min  
Cell ID: 13

Date: 2016/06/29

Filename:  
Comment:  
Sample Volume: 0.087159 cc  
Outgas Temp: 300.0 C  
Bath Temp: 77.3 K  
Equil time: 120/120 sec (ads/des)  
End of run: 2016/06/29 10:53:17

#### Report

Operator: GAMA  
Date: 6/29/2016  
C:\QCdata\Physisorb\tntni\_A\_20160629\_1.qps  
Equil timeout: 360/360 sec (ads/des)  
Instrument: Nova Station A

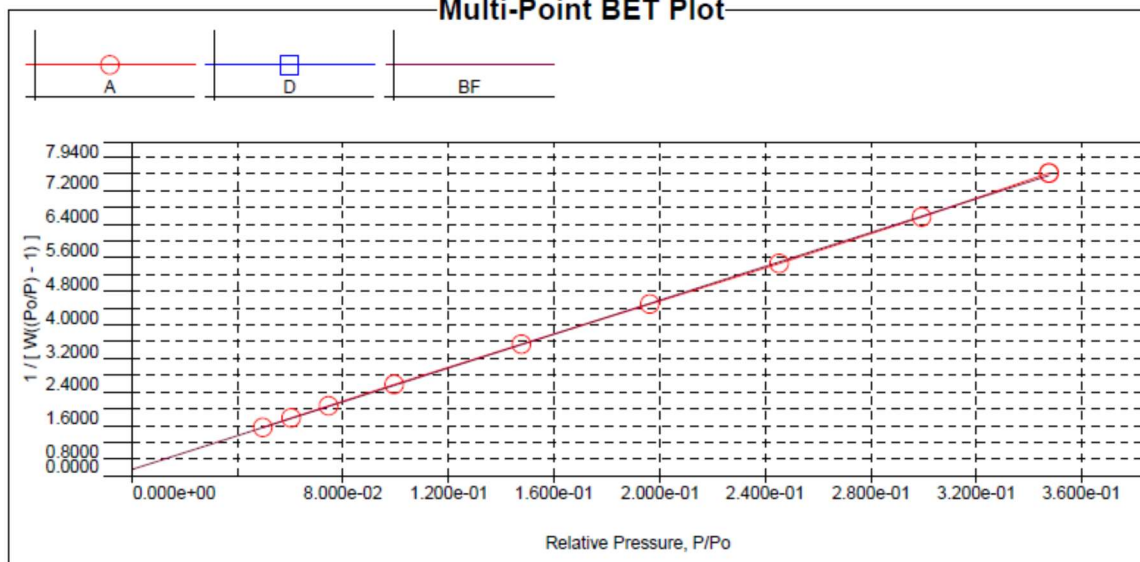
#### Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350 K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²		

#### MBET summary

Slope = 20.113  
Intercept = 1.654e-01  
Correlation coefficient, r = 0.999922  
C constant = 122.614  
Surface Area = 171.734 m²/g

#### Multi-Point BET Plot



#### Multi-Point BET

Relative Pressure	Volume @ STP	$1/[W((P_0/P) - 1)]$	Relative Pressure	Volume @ STP	$1/[W((P_0/P) - 1)]$
[P/P0]	[cc/g]		[P/P0]	[cc/g]	
4.97400e-02	36.1371	1.1589e+00	1.96236e-01	47.7315	4.0926e+00
6.03910e-02	37.2016	1.3823e+00	2.45390e-01	51.4247	5.0596e+00
7.43880e-02	38.4376	1.6729e+00	2.99492e-01	55.4982	6.1637e+00
9.92830e-02	40.3986	2.1831e+00	3.47729e-01	59.1566	7.2104e+00
1.47456e-01	44.0857	3.1391e+00			

#### Analysis

Operator:GAMA  
Sample ID: CrTNT\_joel  
Sample Desc:  
Sample weight: 0.0593 g  
Outgas Time: 2.5 hrs  
Analysis gas: Nitrogen  
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)  
Analysis Time: 57.7 min  
Cell ID: 3

Date:2016/06/24

Filename:  
Comment:  
Sample Volume: 0 cc  
OutgasTemp: 300.0 C  
Bath Temp: 77.3 K  
Equil time: 120/120 sec (ads/des)  
End of run: 2016/06/24 11:40:10

#### Report

Operator:GAMA  
Date:6/24/2016  
C:\Documents and Settings\gead\Desktop\Joel\CrTNT.qps  
Equil timeout: 360/360 sec (ads/des)  
Instrument: Nova Station A

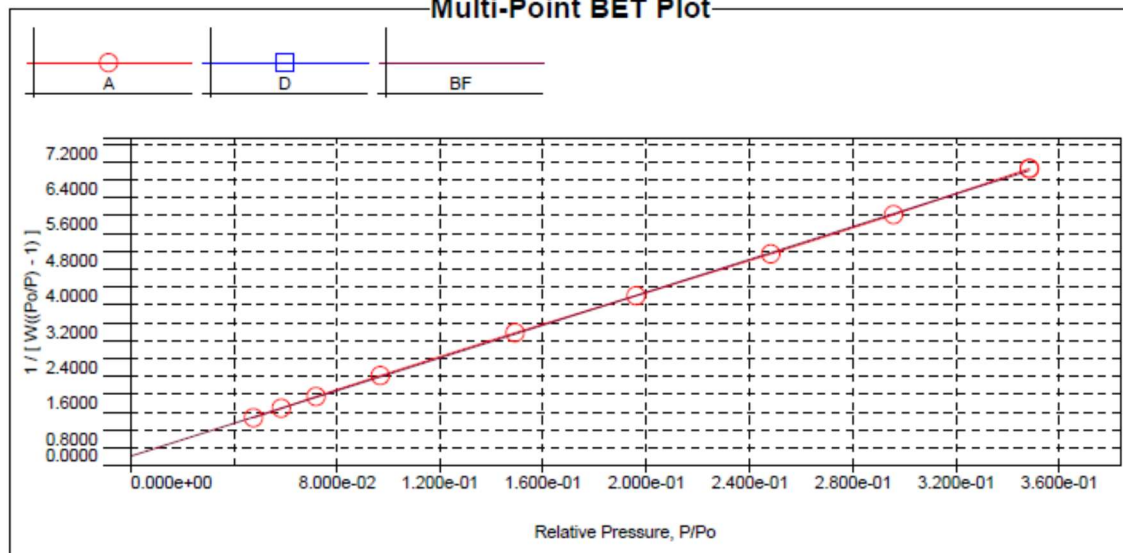
#### Data Reduction Parameters

<u>Adsorbate</u>	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²		

#### MBET summary

Slope = 18.354  
Intercept = 2.150e-01  
Correlation coefficient, r = 0.999921  
C constant = 86.379  
Surface Area = 187.542 m²/g

#### Multi-Point BET Plot



#### Multi-Point BET

Relative Pressure	Volume @ STP	$1/[W((P_o/P) - 1)]$	Relative Pressure	Volume @ STP	$1/[W((P_o/P) - 1)]$
[P/Po]	[cc/g]		[P/Po]	[cc/g]	
4.77780e-02	37.4389	1.0723e+00	1.95968e-01	51.2760	3.8032e+00
5.86190e-02	38.6995	1.2874e+00	2.48376e-01	55.7929	4.7389e+00
7.21710e-02	40.2596	1.5459e+00	2.95772e-01	59.8399	5.6157e+00
9.69890e-02	42.5507	2.0196e+00	3.48406e-01	64.3631	6.6469e+00
1.49058e-01	47.0739	2.9773e+00			

#### Analysis

Operator: GAMA  
Sample ID: tntcr\_joel  
Sample Desc:  
Sample weight: 0.04955 g  
Outgas Time: 2.5 hrs  
Analysis gas: Nitrogen  
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)  
Analysis Time: 52.7 min  
Cell ID: 14

Date: 2016/06/30

Filename:

Comment:

Sample Volume: 0 cc

Outgas Temp: 300.0 C

Bath Temp: 77.3 K

Equil time: 120/120 sec (ads/des)

End of run: 2016/06/30 11:12:10

#### Report

Operator: GAMA

Date: 6/30/2016

C:\QCdata\Physisorb\tntcr\_A\_20160630\_1.qps

Equil timeout: 360/360 sec (ads/des)

Instrument: Nova Station A

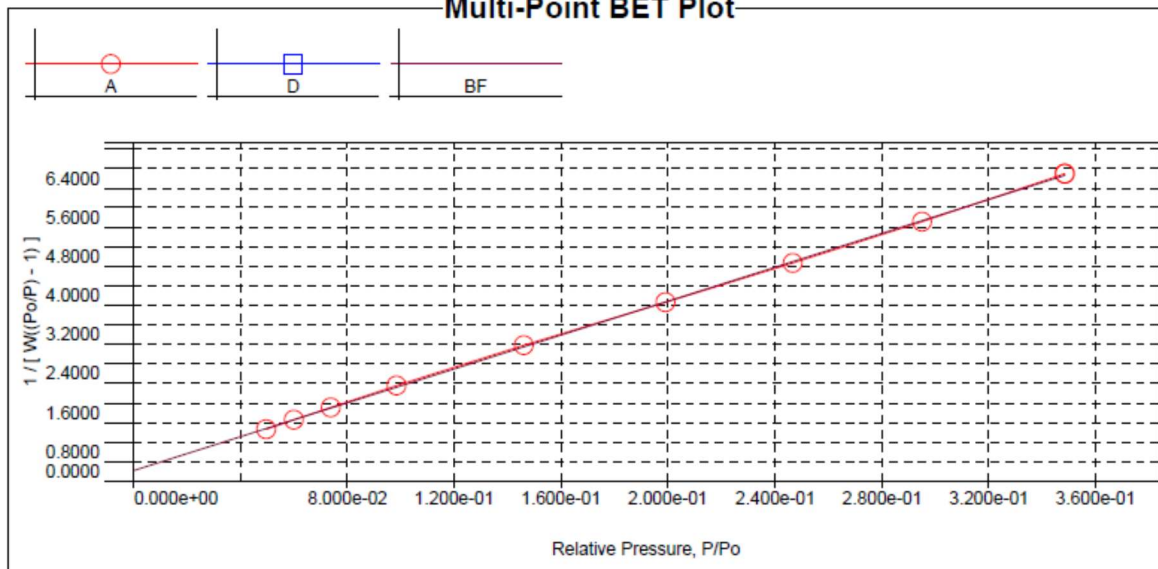
#### Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²		

#### MBET summary

Slope = 17.341  
Intercept = 2.190e-01  
Correlation coefficient, r = 0.999922  
C constant = 80.177  
Surface Area = 198.320 m²/g

#### Multi-Point BET Plot



#### Multi-Point BET

Relative Pressure	Volume @ STP	$1/[W((P_o/P) - 1)]$	Relative Pressure	Volume @ STP	$1/[W((P_o/P) - 1)]$
[P/Po]	[cc/g]		[P/Po]	[cc/g]	
4.98110e-02	39.4846	1.0623e+00	1.99052e-01	54.2492	3.6654e+00
6.01860e-02	40.8196	1.2553e+00	2.46611e-01	58.6391	4.4664e+00
7.39150e-02	42.4032	1.5060e+00	2.95045e-01	63.0806	5.3086e+00
9.85910e-02	44.7665	1.9548e+00	3.48470e-01	68.0074	6.2925e+00
1.46150e-01	49.2530	2.7806e+00			



#### Analysis

Operator:GAMA  
Sample ID: CuTNT  
Sample Desc:  
Sample weight: 0.0728 g  
Outgas Time: 2.5 hrs  
Analysis gas: Nitrogen  
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)  
Analysis Time: 56.8 min  
Cell ID: 13

Date:2016/06/27

Filename:  
Comment:  
Sample Volume: 0.04667 cc  
Outgas Temp: 300.0 C  
Bath Temp: 77.3 K  
Equil time: 120/120 sec (ads/des)  
End of run: 2016/06/27 11:29:43

#### Report

Operator:GAMA  
Date:6/27/2016  
C:\QCdata\Physisorb\CuTNT\_A\_20160627\_1.qps  
Equil timeout: 360/360 sec (ads/des)  
Instrument: Nova Station A

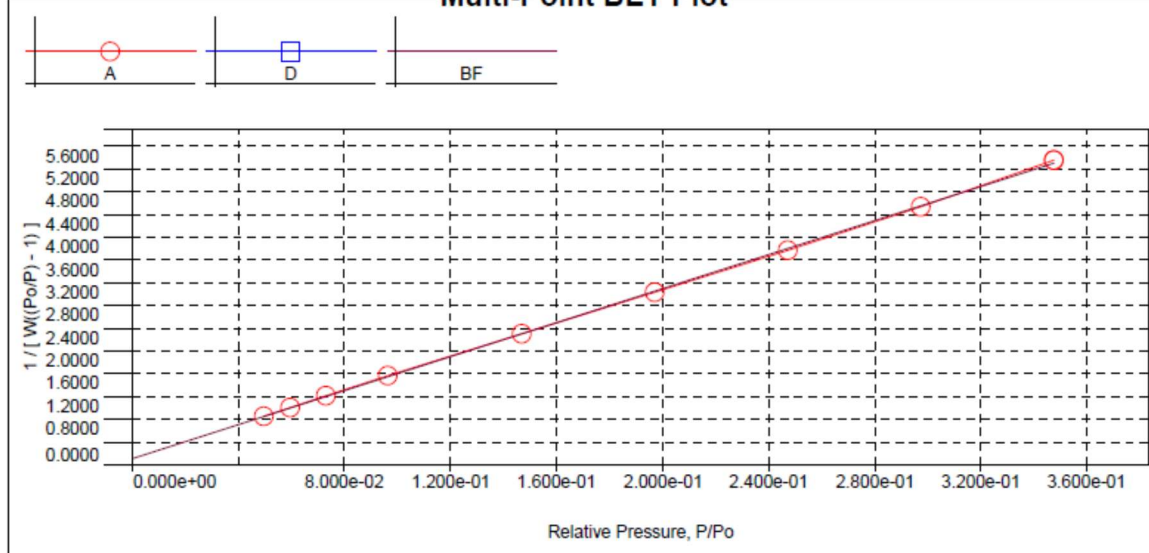
#### Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²		

#### MBET summary

Slope = 14.957  
Intercept = 1.121e-01  
Correlation coefficient, r = 0.999882  
C constant = 134.474  
Surface Area = 231.107 m²/g

#### Multi-Point BET Plot



#### Multi-Point BET

Relative Pressure	Volume @ STP	$1/[W((P_o/P) - 1)]$	Relative Pressure	Volume @ STP	$1/[W((P_o/P) - 1)]$
[P/Po]	[cc/g]		[P/Po]	[cc/g]	
4.96910e-02	48.9665	8.5441e-01	1.96928e-01	64.6879	3.0331e+00
5.95160e-02	50.2427	1.0078e+00	2.47176e-01	69.6481	3.7718e+00
7.28280e-02	51.8147	1.2129e+00	2.97389e-01	74.5668	4.5417e+00
9.63320e-02	54.3870	1.5683e+00	3.47524e-01	79.5293	5.3585e+00
1.46750e-01	59.6579	2.3067e+00			



#### Analysis

Operator: GAMA  
Sample ID: tntcu\_joel  
Sample Desc:  
Sample weight: 0.05994 g  
Outgas Time: 2.5 hrs  
Analysis gas: Nitrogen  
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)  
Analysis Time: 58.7 min  
Cell ID: 14

Date: 2016/07/04

Filename:  
Comment:  
Sample Volume: 0.499894 cc  
Outgas Temp: 300.0 C  
Bath Temp: 77.3 K  
Equil time: 120/120 sec (ads/des)  
End of run: 2016/07/04 12:41:17

#### Report

Operator: GAMA  
Date: 7/4/2016  
C:\Documents and Settings\gead\Desktop\Joel\Tntcu.qps

Equil timeout: 360/360 sec (ads/des)  
Instrument: Nova Station A

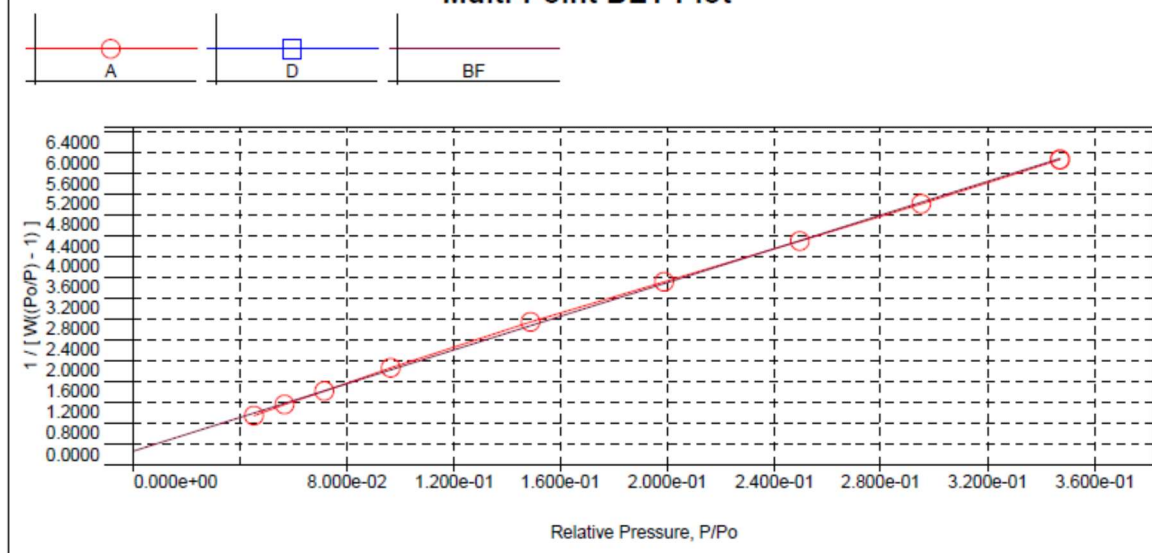
#### Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²		

#### MBET summary

Slope = 16.233  
Intercept = 2.604e-01  
Correlation coefficient, r = 0.999761  
C constant = 63.326  
Surface Area = 211.149 m²/g

#### Multi-Point BET Plot

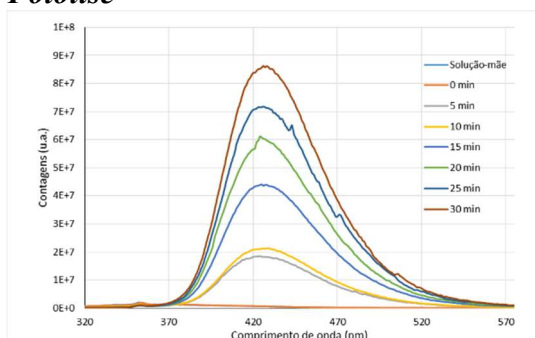


#### Multi-Point BET

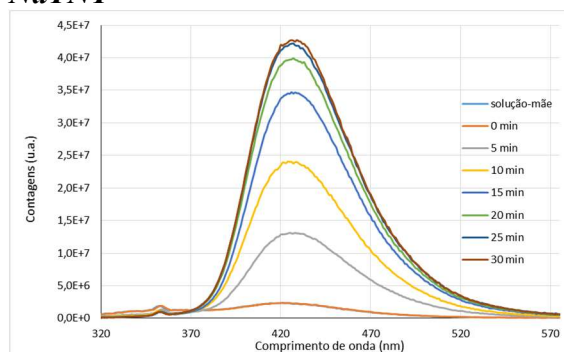
Relative Pressure	Volume @ STP	$1/[W((P_o/P) - 1)]$	Relative Pressure	Volume @ STP	$1/[W((P_o/P) - 1)]$
[P/Po]	[cc/g]		[P/Po]	[cc/g]	
4.53150e-02	40.3550	9.4110e-01	1.99003e-01	56.4333	3.5224e+00
5.69040e-02	41.7339	1.1568e+00	2.49533e-01	61.7658	4.3072e+00
7.17550e-02	43.5302	1.4209e+00	2.95158e-01	66.7050	5.0229e+00
9.66000e-02	45.9167	1.8633e+00	3.46988e-01	72.3748	5.8743e+00
1.48663e-01	50.8939	2.7453e+00			

## Anexo VI – Espectros de emissão de fluorescência da degradação de TPA

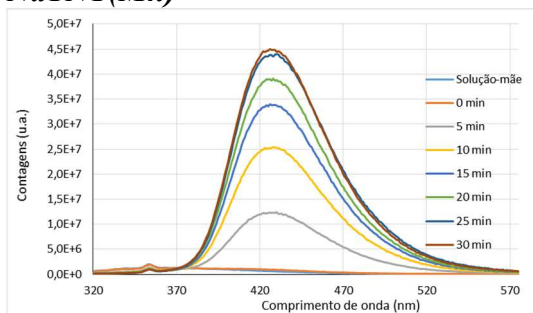
### Fotólise



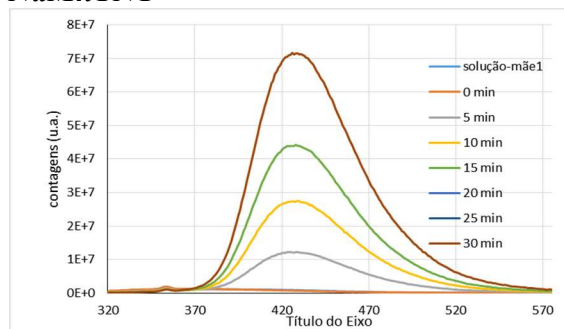
### NaTNT



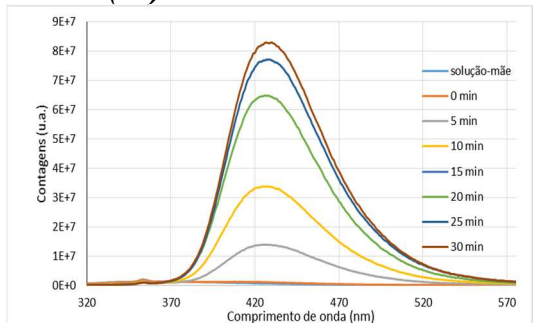
### NaTNT(Mn)



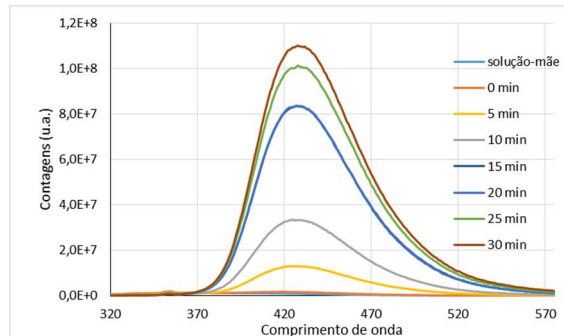
### NaMnTNT



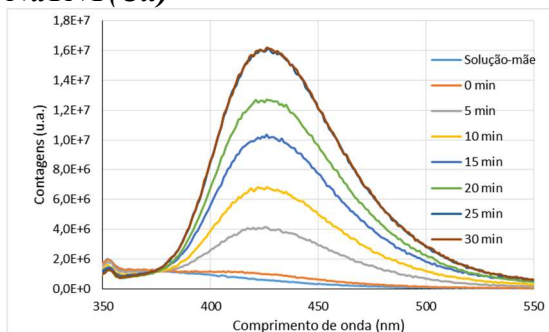
### NaTNT(Ni)



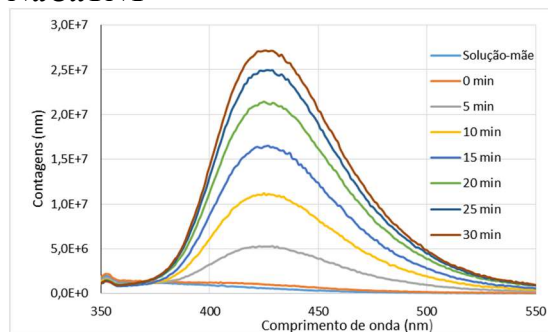
### NaNiTNT



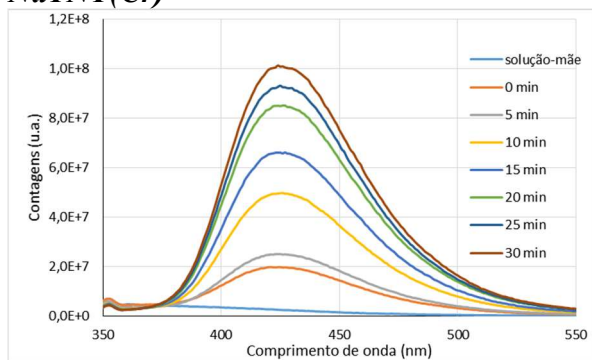
### NaTNT(Cu)



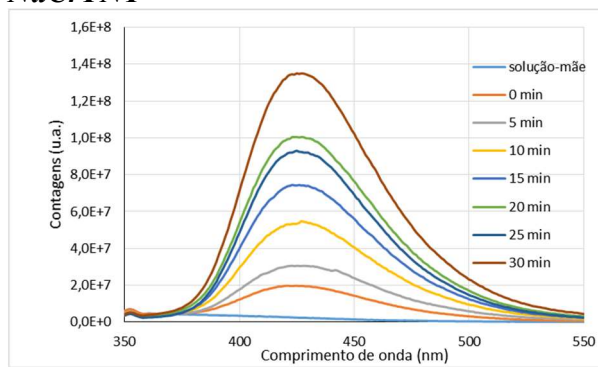
### NaCuTNT



### *NaTNT(Cr)*

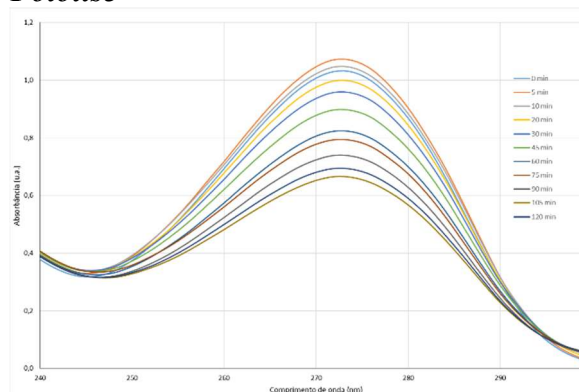


### *NaCrTNT*

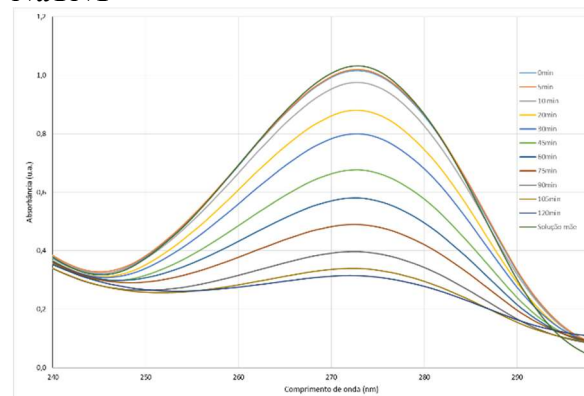


## Anexo VII – Espectros eletrônicos da degradação da cafeína

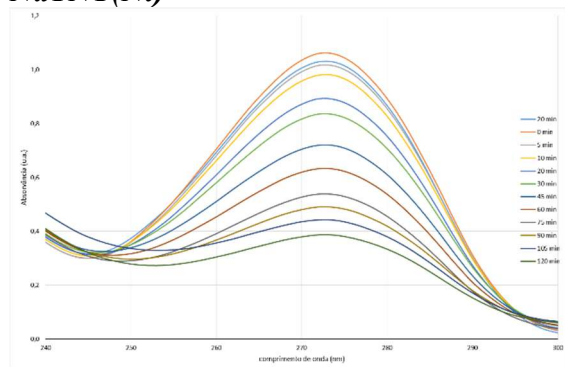
**Fotólise**



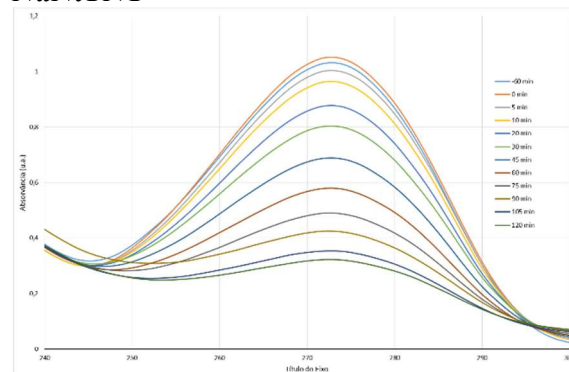
**NaTNT**



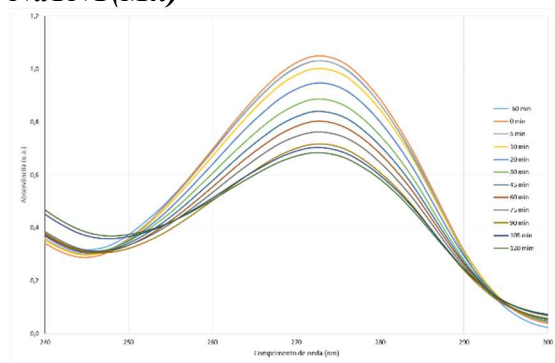
**NaTNT(Ni)**



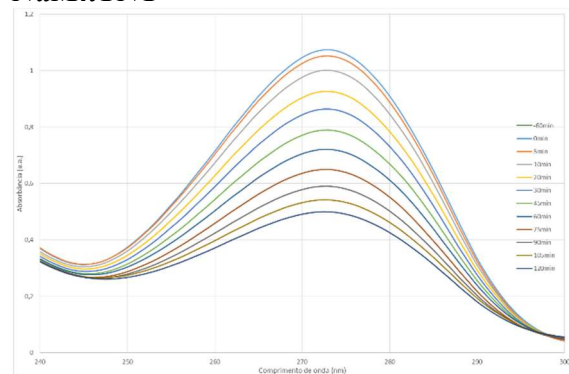
**NaNiNT**



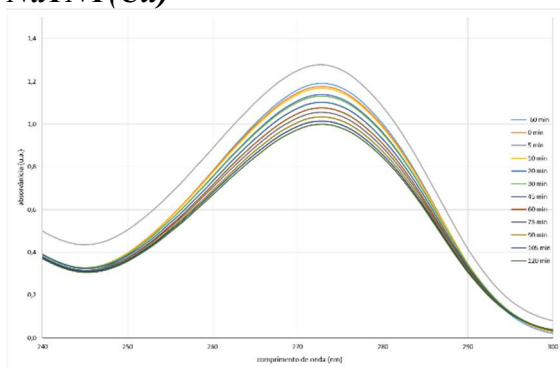
**NaTNT(Mn)**



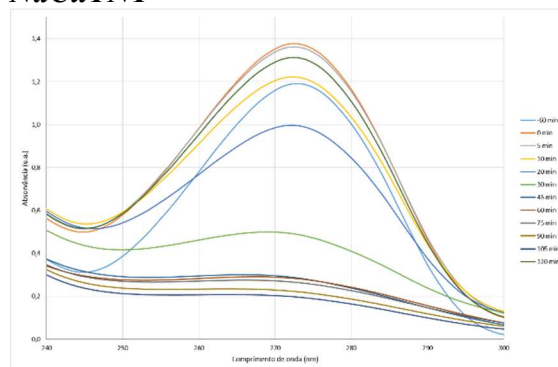
**NaMnTNT**



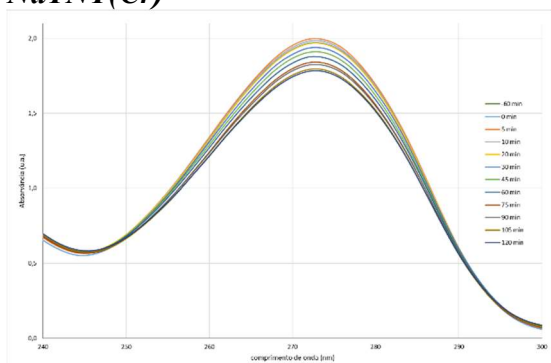
### ***NaTNT(Cu)***



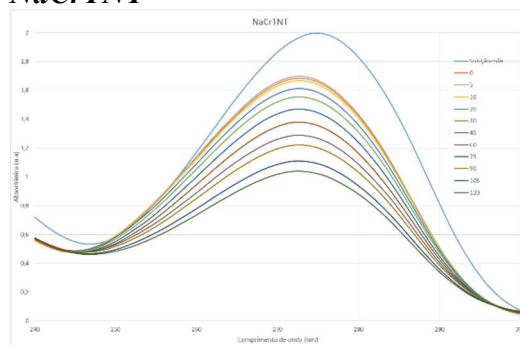
### ***NaCuTNT***



### ***NaTNT(Cr)***



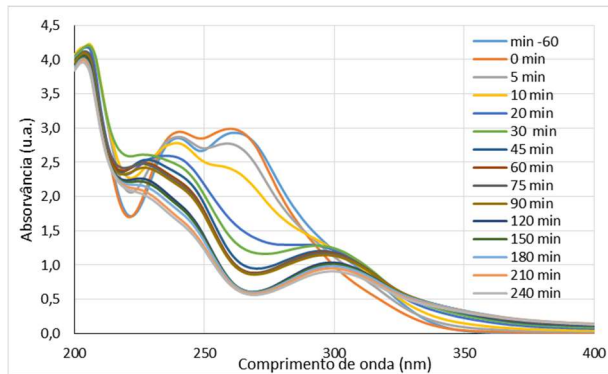
### ***NaCrTNT***



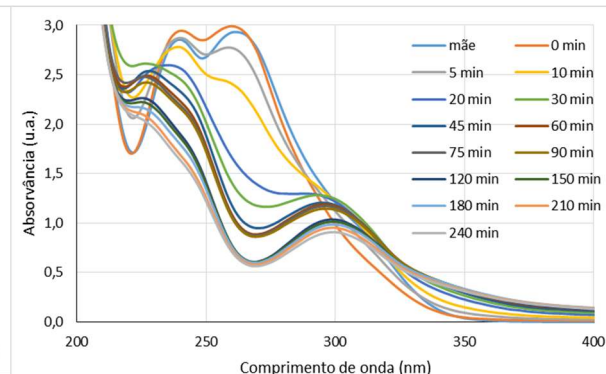


## Anexo VIII – Espectros eletrônicos da degradação da SMZ

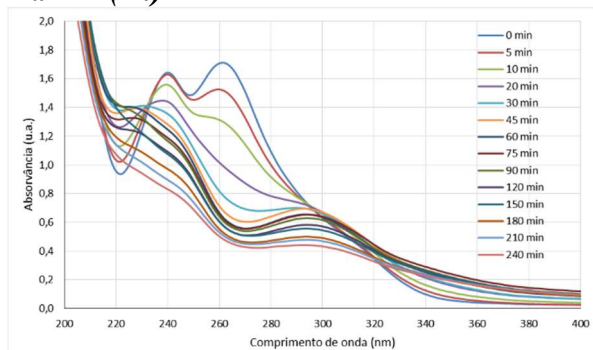
**Fotólise**



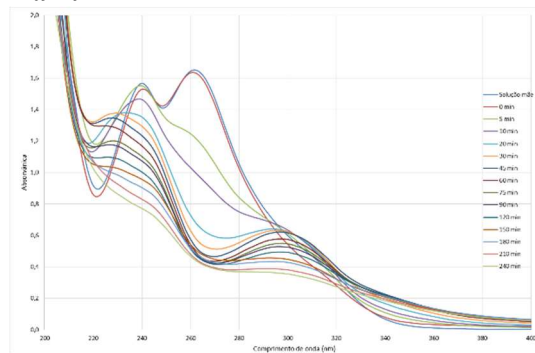
**NaTNT**



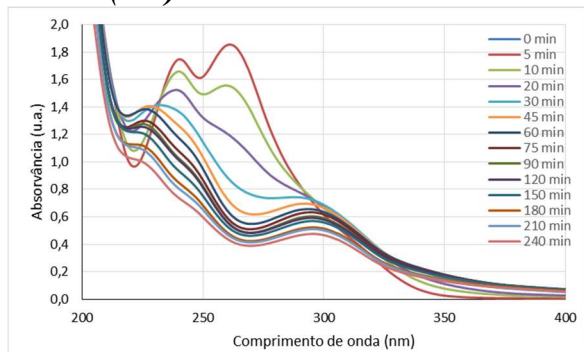
**NaTNT(Ni)**



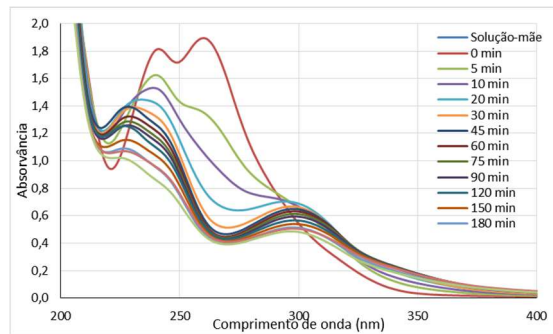
**NaNiTNT**



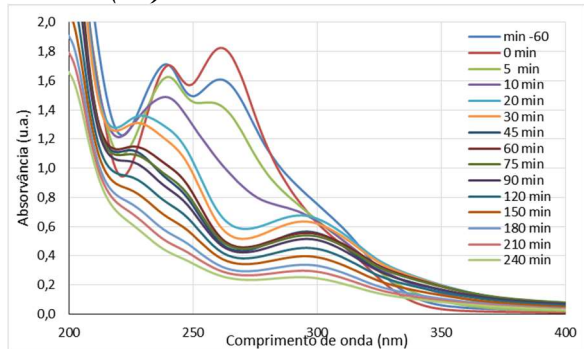
**NaTNT(Mn)**



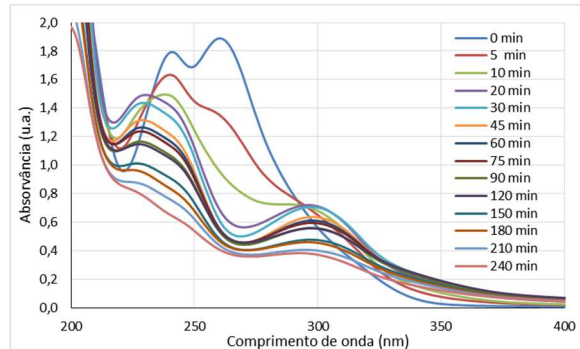
**NaMnTNT**



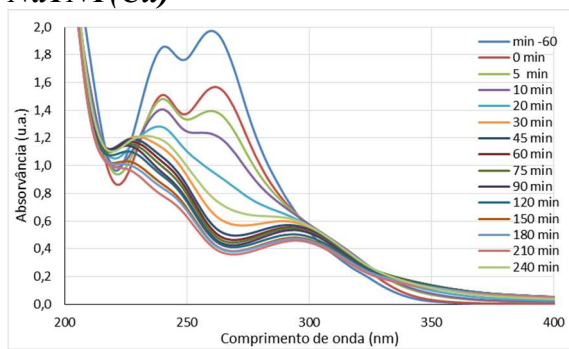
**NaTNT(Cr)**



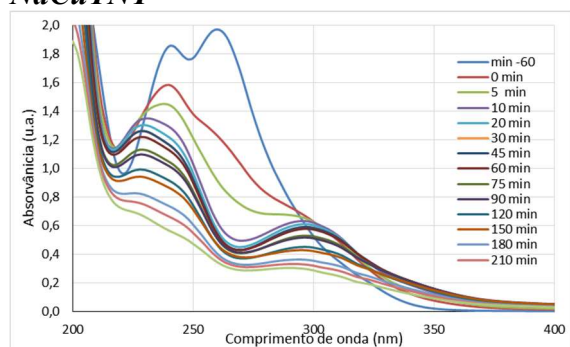
**NaCrTNT**



### *NaTNT(Cu)*

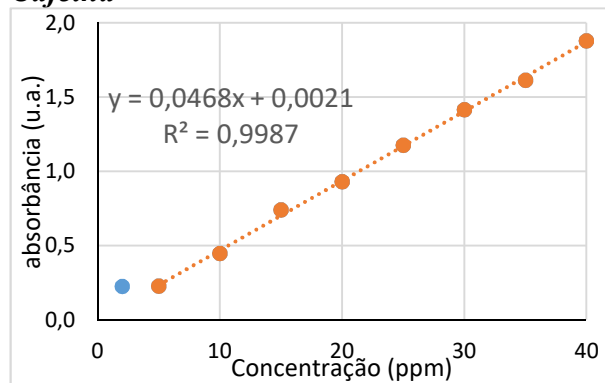


### *NaCuTNT*



## Anexo IX – Reta de calibração dos poluentes orgânicos

*Cafeína*



*Sulfamezina*

